Aix-Marseille

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves FERRE

SELS QUATERNAIRES HETEROCYCLIQUES :

STRUCTURE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES SPECTRALES

Soutenue le Octobre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER — *Président*

J.E. DUBOIS
O. CHALVET
P. CLEMENT
E.J. VINCENT
— *Examinateurs*

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Yves FERRE

SELS QUATERNAIRES HETEROCYCLIQUES : STRUCTURE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES SPECTRALES

Soutenue le Octobre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER — *Président*

J.E. DUBOIS
O. CHALVET
P. CLEMENT
E.J. VINCENT
— *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques
	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

à Mireille

"Quiquetu soyes !
Droivise alavant, façalalbe du canta-coq !
Fluis les moumous, les suçuaires, les classicoteurs, les fasticieux, les collémontés, les bottelèches, les genouflexes, les tontonladits, é les tontonlapadits.
Soye fonçaflèche !
Prétatout, soizun risquetout, lucidaire danzun vigorélan pantacosmique.
Corage !
Vazibibi !
Les zis issont zavectoi zentoi !
E montalorore du Futurant !"

André MARTEL

Je remercie trés profondément Monsieur le Professeur J. METZGER qui m'a permis de découvrir la chimie théorique et ses possibilités par le sujet qu'il m'a proposé. Tout au long de mes travaux, j'ai trouvé auprés de lui un efficace soutien et une bienveillante attention.

Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma trés respectueuse reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur O. CHALVET, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a porté à mon étude et pour les nombreuses et fructueuses discussions que j'ai eues avec lui.

Que Monsieur P. CLEMENT, Directeur des Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé, qui a bien voulu distraire de son temps pour participer à ce jury accepte mes trés vifs remerciements.

Je suis trés heureux de pouvoir exprimer ici toute ma gratitude envers Monsieur le Professeur E.J. VINCENT. Ses vastes connaissances dans tous les domaines, son dynamisme et son enthousiasme communicatifs resteront pour moi un exemple.

Qu'il me soit également permis de remercier trés sincèrement Monsieur H. LARIVE, Directeur du Laboratoire de Chimie Organique de la Société Kodak-Pathé, pour sa sollicitude, son sens de l'accueil et l'aide jamais démentie que j'ai trouvée auprés de lui. Je ne saurais oublier Monsieur R. DENNILAULER qui m'a fourni les spectres UV de nombreux composés ainsi que Monsieur H.A. HAMMOND qui a gracieusement mis son programme de calcul à ma disposition.

Durant une période difficile, l'accés à certains ordinateurs ne m'a été rendu possible que grace au concours de Monsieur F. GARNIER, Maître de Recherches au C.N.R.S. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je remercie trés sincèrement mes camarades de laboratoire pour leur amicale collaboration, et tout particulièrement Messieurs R. FAURE et M. SARRAZIN, compagnons des bons et mauvais jours.

Je ne saurais oublier non plus Mesdemoiselles E. CIOTTI et G. BEDECHIAN dont l'inlassable dévouement a permis la réalisation matérielle de ce mémoire.

Une subvention de la Société Kodak-Pathé m'a permis de me consacrer pleinement à cette étude. A cet égard, j'adresse à nouveau mes trés vifs remerciements à Monsieur P. CLEMENT.

SOMMAIRE

pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Méthodes et modèles théoriques 3

A- Les méthodes semi-empiriques de la chimie théorique 5

1°) Les méthodes σ-π 5

a- La méthode C.N.D.O 5
b- La méthode E.H.T. 10

2°) Les méthodes π 11

a- La méthode P.P.P. 11
b- Les méthodes H.M.O. et ω^* 15

3°) La méthode DEL RE 16

B- Modèles de calcul des espèces chargées 18

1°) Introduction 18

2°) Modèles pour molécules chargées du type A.S.M.O.-S.C.F.π 19

a- Modèles de MATAGA et de GALASSO 19
b- Inclusion explicite de la polarisation σ 20
α Emploi préalable d'une méthode σ-π 20
β Modèle de WILMSHURST 21
γ Modèle des charges de coeur fractionnaires 23

C- Présentation des hétérocycloammoniums étudiés 26

1°) Situation bibliographique et recensement 26

2°) Géométries 35

D- Application de trois modèles classiques à divers sels quaternaires 39

1°) Le modèle covalent de MATAGA 39

2°) Le modèle de GALASSO et DE ALTI 46

3°) Le modèle de HAMMOND 49

CHAPITRE II : Sels quaternaires à structure hexagonale 53

A- Spectroscopie d'absorption électronique 57

B- Potentiels de réduction polarographique 70

C- Spectres de complexes de transfert de charge 79

D- Diagrammes électroniques à l'état fondamental 90

E- Spectroscopie photoélectronique aux rayons X 100

F- Formation d'anhydrobases monomères 104

1°) Spectres d'absorption électronique 106

2°) Diagrammes électroniques et calcul des pK 111

CHAPITRE III : Sels quaternaires à structure pentagonale 117

A- Sels de thiazolium, de sélénazolium et d'oxazolium 119

1°) Les bases benzothiazoliques 119

a- Diagrammes électroniques à l'état fondamental 120
b- Moments dipolaires 124
c- Potentiels d'ionisation 125
d- Spectres d'absorption électronique 128

2°) Sels de thiazolium, de sélénazolium et d'oxazolium 137

a- Diagrammes électroniques à l'état fondamental 137
b- Potentiels de réduction polarographique 143
c- Spectres d'absorption électronique 149
α Dérivés benzo 149
β Dérivé naphtho 154
γ Sels de thiazolium polyméthylés 161
δ Sels de benzothiazolium substitués 162

B- Sels d'imidazolium et de pyrazolium 167

1°) Diagrammes électroniques à l'état fondamental 167

2°) Spectres d'absorption électronique 169

- Influence des groupements phényles 177
- Influence des groupements fonctionnels 177

3°) Site de protonation dans les aminobenzimidazoles 182

a- Distributions électroniques et moments dipolaires 183
b- Sites de protonation et pK_a 186
c- Spectres d'absorption électronique 190

C- Formation d'anhydrobases monomères 199

1°) Spectres d'absorption électronique 200

2°) pK de formation anhydrobases 206

CONCLUSION 211

INTRODUCTION

Les molécules organiques chargées forment une classe extrêmement importante en chimie hétérocyclique. Nombreuses, en effet, sont les réactions dont le mécanisme spécifique est dû aux propriétés particulières d'un composé ionique : le rôle de l'ion thiazolium dans le mode d'action de la thiamine est à ce titre exemplaire *(1)*. Il est intéressant de constater, par ailleurs, que plusieurs des sels quaternaires d'azines et d'azoles rencontrés en biochimie et en pharmacologie sont aussi des composés de départ dans la synthèse des colorants sensibilisateurs de type cyanine *(2)*. L'essor prodigieux de la chimie biologique et de la chimie photographique a tout naturellement conduit les physico-chimistes et les chimistres théoriciens à étudier les relations susceptibles d'exister entre les propriétés de ces molécules et leurs paramètres structuraux.

L'ion pyridinium est l'exemple-type d'hétérocycloammonium. Sa caractéristique structurale réside dans le fait qu'il possède, comme les colorants qui en dérivent, un atome d'azote quaternaire, c'est-à-dire porteur d'une charge nette +1. Dans quelle mesure cette charge formelle est-elle délocalisée sur toute la molécule ? Comment influe-t-elle sur les propriétés physico-chimiques de ces sels ? Quelle sera l'influence d'une modification de structure ? Autant de questions auxquelles le chimiste théoricien peut essayer de répondre afin de donner un sens plus normatif et moins empirique aux travaux de l'expérimentateur.

CHAPITRE I

METHODES ET MODELES THEORIQUES

A - LES METHODES SEMI-EMPIRIQUES DE LA CHIMIE THEORIQUE

Au plus au niveau de rigueur et donc de complexité se situent les méthodes non empiriques dites *ab initio*. Il n'est absolument pas envisageable à l'heure actuelle de faire appel à de telles méthodes pour traiter le problème qui nous préoccupe pour la simple raison qu'elles exigent des ordinateurs de capacité considérable et des temps de calcul très rapidement prohibitifs.

A un degré de rigueur moins élevé se situe la classe des méthodes semi-empiriques qu'on peut diviser en deux groupes suivant la base d'orbitales atomiques traitée :

- les méthodes traitant explicitement tous les électrons de valence : C.N.D.O., E.H.T.,...

- les méthodes "π" : PARISER-PARR-POPLE, H.M.O., ω,...

Mais dans tous les cas, il s'agit de méthodes L.C.A.O.-M.O., dans lesquelles les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \qquad (1)$$

1°) METHODES σ-π :

a - La méthode C.N.D.O. (Complete Neglect of Differential Overlap)

Cette méthode mise au point par POPLE, SEGAL et SANTRY (*3*,*4*) fait intervenir cinq approximations pour simplifier les éléments matriciels des équations de ROOTHAAN (*5*) :

- La matrice de recouvrement du système est considérée comme une matrice unité, et les intégrales de recouvrement sont négligées dans la normalisation des orbitales moléculaires (Zero Differential Overlap : Z.D.O.).

- Le recouvrement différentiel est négligé dans toutes les intégrales biélectroniques.

- Les intégrales coulombiennes non nulles après l'approximation précédente ont une valeur unique pour chaque paire d'atomes.

- Les intégrales de pénétration sont nulles si les orbitales électroniques mises en jeu sont distinctes.

- Les éléments non diagonaux de la matrice de coeur sont pris proportionnels aux intégrales de recouvrement correspondantes.

Le déterminant séculaire correspondant à la matrice de FOCK-ZDO s'écrit alors :

$$\det \{ F_{\mu\nu} - \varepsilon \delta_{\mu\nu} \} = 0 \qquad (\delta_{\mu\nu} : \text{symbole de KRONECKER}) \qquad (2)$$

avec :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} [- Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})] \qquad (3)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta^{\circ}_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \qquad (\mu \neq \nu) \qquad (4)$$

Les indices μ et ν se rapportent à toutes les orbitales atomiques considérées, c'est-à-dire les orbitales 1s pour l'hydrogène, 2s et 2p pour les atomes de la seconde ligne,... $P_{\mu\mu}$ est la densité de charge dans l'orbitale μ, P_{AA} la densité totale de charge de l'atome A qui contient l'orbitale μ. Z_B et Q_B sont respectivement la charge de coeur et la charge totale nette de l'atome B.

Pour améliorer certains des résultats obtenus, POPLE et SEGAL (*6*) ont été amenés à apporter à leur méthode deux modifications portant sur l'évaluation des éléments de coeur $U_{\mu\mu}$ et des intégrales de pénétration V_{AB}.

Dans cette nouvelle version, appelée C.N.D.O./2, les termes $U_{\mu\mu}$ et V_{AB} de l'équation (3) sont :

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}\left(I_\mu + A_\mu \right) + \left(\frac{1}{2} - Z_A \right) \gamma_{AA} \qquad (5)$$

$$V_{AB} = Z_B \, \gamma_{AB} \qquad (6)$$

Les intégrales monocentriques γ_{AA} et dicentriques γ_{AB} sont calculées analytiquement à partir des formules de ROOTHAAN (*7*). Les potentiels d'ionisation I_μ et affinités électroniques A_μ sont tirés des tables de spectroscopie atomique. Les intégrales de recouvrement $S_{\mu\nu}$ sont évaluées à partir des formules de MULLIKEN et coll. (*8*) en utilisant des orbitales de SLATER. Enfin, les intégrales d'échange β°_{AB} sont calculées à partir de :

$$\beta^\circ_{AB} = \frac{1}{2}\left(\beta^\circ_A + \beta^\circ_B\right) \qquad (7)$$

Les termes β°_A sont déterminés empiriquement de manière à ce que la méthode C.N.D.O. retrouve les résultats des méthodes "tous électrons" sur les molécules diatomiques de type A-A.

Les valeurs des termes $(I_\mu + A_\mu)$ et β°_A sont regroupées dans le tableau I.

TABLEAU I : Elements matriciels semi-empiriques et empiriques utilisés dans la méthode C.N.D.O./2 de POPLE.

ATOME	H	C	N	O
$\frac{1}{2}\left(I_s + A_s \right)$ (eV)	7,176	14,051	19,316	25,390
$\frac{1}{2}\left(I_p + A_p \right)$ (eV)		5,572	7,275	9,111
$-\beta^\circ_A$ (eV)	9	21	25	31

L'énergie totale d'une molécule s'écrit alors (*5*) :

$$E_T = \sum_A \varepsilon_A + \sum_{A<B} \varepsilon_{AB} \qquad (8)$$

avec :

$$\varepsilon_A = \sum_\mu^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_\mu^A \sum_\nu^A (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P^2_{\mu\nu}) \qquad (9)$$

et :

$$\varepsilon_{AB} = \sum_\mu^A \sum_\nu^B (2 P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P^2_{\mu\nu} \gamma_{AB}) +$$

$$(Z_A Z_B / R_{AB} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB}) \qquad (10)$$

On remarquera, dans l'expression de ε_{AB}, l'inclusion du terme énergétique de répulsion internucléaire, calculé selon le modèle des charges ponctuelles de PARR et MULLIKEN (*9*).

Le programme C.N.D.O./2 de DOBOSH (*10a*) a été utilisé sans modification.

METHODE C.N.D.O./S :

DEL BENE et JAFFE (*11-13*) ont modifié la méthode C.N.D.O./2 de POPLE pour rendre compte non plus seulement de propriétés liées à l'état fondamental, mais aussi des spectres d'absorption électronique. Ces changements de paramétrisation sont au nombre de deux :

- Les intégrales de répulsion sont évaluées de manière semi-empirique et non plus analytique.

Les intégrales monocentriques γ_{AA}, d'une part, sont calculées par la formule de PARISER (*14*) à partir des données de la spectroscopie atomique :

$$\gamma_{AA} = I_A - A_A \qquad (11)$$

I et A sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'orbitale 1s pour l'atome d'hydrogène et des orbitale p pour les atomes de la seconde ligne.

Les intégrales dicentriques γ_{AB} sont évaluées par la formule de NISHMOTO et MATAGA (*15*)*:

$$\gamma_{AB} = \frac{14\ 397}{a_{AB} + R_{AB}} \qquad (12)$$

où R_{AB} est la distance internucléaire et : $a_{AB} = \frac{28\ 794}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}$

- La seconde modification de paramétrisation est relative aux intégrales de résonance. Suivant une suggestion de MULLIKEN (*17*), on distingue deux types d'intégrales $\beta_{\mu\nu}$ suivant que μ et ν sont des orbitales σ ou π :

$$\beta^{\sigma}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta^{\circ}_{A} + \beta^{\circ}_{B})\ S_{\mu\nu}$$

$$\beta^{\pi}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K (\beta^{\circ}_{A} + \beta^{\circ}_{B})\ S_{\mu\nu} \qquad \text{,avec } K = 0,585 \qquad (13)$$

Les valeurs des termes β°_{A} ont dû aussi être réajustées. Elles sont regroupées dans le tableau II.

ATOME	H	C	N	O
γ_{AA} (eV)	12,85	11,11	12,01	13,00
$-\beta^{\circ}_{A}$ (eV)	12	17	26	45

TABLEAU II : Eléments matriciels semi-empiriques et empiriques utilisées dans la méthode C.N.D.O./S de DEL BENE et JAFFE.

* *Dans leurs premières publications, DEL BENE et JAFFE proposaient l'emploi de la formule "des sphères uniformément chargées" de PARISER et PARR (16) pour calculer les intégrales γ_{AB}. Comme nous le verrons, cette formule conduit à une bien moins bonne estimation des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ singulet-singulet qu'avec l'approximation de NISHIMOTO-MATAGA.*

Dans la partie Interaction de configurations, seules les trente premières transitions monoexcitées sont prises en considération.

Nous avons utilisé le programme C.N.D.O./S de DEL BENE et JAFFE (*10b*) modifié par CARSKY.

b - LA METHODE E.H.T. (Extended Hückel)

De toutes les méthodes traitant tous les électrons de valence, la Théorie de Hückel Etendue de HOFFMANN (*18-19*) est certainement la plus simple, car elle ne tient pas compte explicitement des répulsions interélectroniques. Les éléments de la matrice hamiltonienne sont alors :

$$H_{\mu\mu} = I_{\mu}$$

$$H_{\mu\nu} = \frac{1,75}{2} (I_{\mu} + I_{\nu}) S_{\mu\nu} \qquad (14)$$

Les valeurs des exposants de SLATER et des potentiels d'ionisation utilisés (*19*) sont regroupées dans le tableau III.

TABLEAU III : Valeurs des exposants de SLATER ξ et des potentiels d'ionisation utilisées dans la méthode E.H.T.

ATOME	ξ	I_{1s} (eV)	I_{2s} (eV)	I_{2p} (eV)
H	1,20	- 13,60		
C	1,625		- 21,40	- 11,40
N	1,950		- 26,00	- 13,40

L'énergie électronique totale s'obtient en effectuant la sommation sur tous les niveaux occupés :

$$E = 2 \sum_{i}^{occ} \varepsilon_i \qquad (15)$$

Comme le propose HOFFMANN (*18*), le terme de répulsion internucléaire n'intervient pas dans le cadre de cette méthode : cette approximation bien que nécessaire a cependant été très critiquée (*20-21*).

Le programme E.H.T. utilisé est celui non modifié de MOORE, COOK et ROM (*10c*).

2°) LES METHODES π :

a - La méthode PARISER - PARR - POPLE :

Comme la méthode C.N.D.O., la méthode mise au point par PARISER, PARR (*16*) et POPLE (*22*) est basée sur le principe du recouvrement différentiel nul et fait intervenir explicitement les termes de répulsion interélectroniques.

Les éléments de la matrice hamiltonienne s'écrivent :

$$F_{\mu\mu} = W_\mu + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} (P_{\nu\nu} - CC_\nu) \gamma_{\mu\nu}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \qquad (16)$$

CC_ν représente la charge de coeur de l'atome ν. Comme la plupart des auteurs, nous avons supposé constante la contribution des intégrales de pénétration à la valeur des termes diagonaux de la matrice du champ autocohérent.

Les intégrales monocentriques de répulsion $\gamma_{\mu\mu}$ sont calculées par la formule de PARISER (*14*) :

$$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu - A_\mu \qquad (11)$$

Dans le cas où l'atome μ a un coeur doublement chargé, on évalue $\gamma_{\mu\mu}$ par la formule de PAOLONI (*23*) :

$$\gamma_{\mu\mu} = I_\mu^{(2)} - I_\mu^{(1)} \qquad (17)$$

Les termes de potentiel de coeur W_μ sont d'autre part égaux à :

$W_\mu = - I_\mu^{(1)}$ si l'atome μ participe au système π par un électron (18)

$W_\mu = - I_\mu^{(2)}$ si l'atome μ participe au système π par deux électrons.

Les potentiels d'ionisation $I_\mu^{(1)}$ et $I_\mu^{(2)}$ et les affinités électroniques A_μ sont tirés des Tables de HINZE et JAFFE (*24*) pour l'orbitale p_z de chaque atome dans son état d'hybridation.

Les valeurs de toutes ces intégrales sont regroupées dans le tableau IV. Pour les groupements méthyles, nous avons choisi le modèle "pseudo-hétéroatomique" (*25-27*) dans la paramétrisation proposée par PHAN-TAN-LUU et coll. (*26*).

Comme le font la plupart des auteurs (*28*) utilisant la méthode P.P.P., les atomes de chlore, soufre et sélénium ont été traités dans le modèle "p". L'utilisation de ce modèle se justifie en partie par la difficulté à paramétriser correctement les orbitales "d" dans le cadre des méthodes semi-empiriques "π" *(29)* et même "σ-π" (*30*).

Les intégrales d'échange $\beta_{\mu\nu}$ n'ont une valeur non nulle qu'entre atomes chimiquement liés et sont maintenues constantes tout au long du calcul autocohérent. Les valeurs choisies pour ces intégrales correspondent aux valeurs classiques et sont regroupées dans le tableau V.

Les intégrales dicentriques de répulsion électronique $\gamma_{\mu\nu}$ sont calculées, comme dans la méthode C.N.D.O./S, par la formule de NISHIMOTO et MATAGA (*15*) (formule (12)).

TABLEAU IV : Valeurs numériques des intégrales W_μ et $\gamma_{\mu\mu}$ dans la méthode P.P.P.

ATOME μ	Hybridation	CC_μ	$-W_\mu$ (eV)	$\gamma_{\mu\mu}$ (eV)	Références
C	tr tr tr π	1	11,16	11,13	*(26)*
C	di di π π	1	11,19	11,09	*(31)*
N	tr^2 tr tr π	1	14,12	12,34	*(26)*
N	tr tr tr π^2	2	28,59	16,63	*(26)*
N	di^2 di π π	1	14,18	12,52	*(31)*
O	tr^2 tr^2 tr π	1	17,70	15,23	*(32)*
O	tr^2 tr tr π^2	2	33,90	18,60	*(32)*
S	tr^2 tr^2 tr π	1	12,70	9,94	*(33)*
S	tr^2 tr tr π^2	2	22,88	11,90	*(33)*
Se	tr^2 tr tr π^2	2	19,17	9,29	*(28)*
CH_3	-	2	24,79	11,67	*(26)*
Cl	s^2 p^2 p π^2	2	26,24	12,91	*(26)*

TABLEAU V : Valeurs numériques des intégrales d'échange $\beta_{\mu\nu}$ en fonction de la distance internucléaire $R_{\mu\nu}$ (en Å)

LIAISON	$R_{\mu\nu}$ (Å)	$-\beta_{\mu\nu}$ (eV)	Références
C-C	1,39 1,48	2,39 1,68	*(16)*
C-O	1,39	2,63	*(34)*
C=O	1,23	3,00	*(35)*
C-N	1,35 1,39	2,75 2,30	*(36)*
C≡N	1,16	3,25	*(31)*
C-S	1,70 1,68	1,62 1,85	*(37)*
C-Se	1,86	1,43	*(28)*
N-N	1,35	2,93	*(38)*
C-Cl	1,70	1,35	*(26)*
$C-CH_3$	1,52	1,42	*(26)*
$N-CH_3$	1,47	1,85	*(39)*
$(-NO_2)$ C-N N-O	1,48 1,22	1,60 2,40	*(40-42)*

Dans le cas des molécules non planes, certains auteurs *(43-45)* ont tout récemment tenu compte du non parallélisme des orbitales atomiques p_z en introduisant les composantes $2p_\sigma$ dans les intégrales coulombiennes dicentriques. Deux types de formules ont été proposés, mais qui présentent tous deux un inconvénient : les premières *(43)* font intervenir un paramètre empirique supplémentaire à ajuster sur l'expérience, les secondes *(44, 45)* exigent le calcul d'intégrales du type $\gamma_{\sigma\pi\sigma\pi}$. En fait, PEACOCK et Mc WEENY *(46)* puis GRINTER *(47)* ont montré que les intégrales $\gamma_{\mu\nu}$ varient assez peu avec l'angle θ de torsion et ceci même pour de grandes valeurs de θ, contrairement à l'intégrale d'échange $\beta_{\mu\nu}$ pour laquelle l'influence de θ serait prépondérante. C'est pourquoi, comme le font la plupart des auteurs *(38, 48-55)*, nous n'avons pas introduit de modification au niveau des intégrales dicentriques mais uniquement sur l'intégrale d'échange correspondant à la liaison entre les deux cycles *(56)* :

$$\beta_{\mu\nu}(\theta) = \beta^\circ_{\mu\nu} \cos\theta \qquad (19)$$

Dans le programme d'Interaction de Configuration, ne sont prises en considération que les seize premières transitions monoexcitées. Ce choix sera discuté ultérieurement.

Le programme P.P.P.-C.I. utilisé est celui de BLOOR et GILSON *(10d)* auquel nous avons apporté quelques modifications.

b - Les méthodes H.M.O. et ω^* :

La méthode simple de HUCKEL (H.M.O.) est une méthode empirique *(57)*. Elle se place dans les approximations de l'opérateur monoélectronique et du recouvrement différentiel nul. Les différents termes de l'hamiltonien sont obtenus à partir des relations :

$$H_{\mu\mu} = \alpha_\mu = \alpha^\circ + \delta_\mu \beta^\circ \qquad \text{(terme coulombien)}$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \rho_{\mu\nu} \beta^\circ \qquad \text{(terme d'échange, uniquement entre atomes liés)} \qquad (20)$$

δ_μ et $\rho_{\mu\nu}$ étant des paramètres empiriques.

L'énergie ε_i associée à l'orbitale moléculaire ψ_i sera de la forme :

$$\varepsilon_i = \alpha^\circ + m_i \beta^\circ \qquad (21)$$

La méthode ω^* mise au point par PHAN-TAN-LUU et coll.(*26*) est une méthode H.M.O. autocohérente dans laquelle les termes α_μ et $\beta_{\mu\nu}$ sont corrigés à chaque itération. Cette pondération tient compte des charges nettes portées par chaque atome ainsi que des indices de liaison π , ceci jusqu'à minimisation de l'énergie.

Pour la $n^{ième}$ itération, les termes hamiltoniens sont donnés par :

$$\delta_\mu^n = \delta_\mu^\circ + (N_\mu - q_\mu^{n-1})\,\omega + \sum_\nu \left[(N_\nu - q_\nu^{n-1})\,\omega'\right]\beta^\circ + \sum_\lambda \left[(N_\lambda - q_\lambda^{n-1})\,\omega''\right]\beta^\circ$$

$$\rho_{\mu\nu} = \rho_{\mu\nu}^\circ + \omega^*\ 1_{\mu\nu}^{n-1} \qquad (22)$$

N et q sont respectivement la charge de coeur et la charge π de l'atome considéré. L'indice ν est relatif aux atomes directement liés à l'atome μ , l'indice λ à ceux situés en position béta par rapport à ce même atome. Les valeurs choisies pour les paramètres ω sont celles de PHAN-TAN-LUU et coll.(*26*) :

$\omega = 1$ $\qquad$ $\omega' = 1{,}2$ $\qquad$ $\omega'' = 0{,}85$ $\qquad$ $\omega^* = 0{,}6$

Nous avons pris comme paramètres de départ δ_μ° et $\rho_{\mu\nu}^\circ$ ceux proposés par STREITWIESER (*58*) pour la simple méthode H.M.O.

Le programme ω^* a été mis au point dans notre laboratoire.

3°) LA METHODE DEL RE :

Cette méthode (*59,60*) est une adaptation de la méthode de HUCKEL au traitement du système σ considéré indépendamment du système π. Elle utilise le même formalisme et traite toutes les liaisons σ comme autant d'orbitales localisées.

On pose :

$$\alpha_A = \alpha + \delta_A \beta$$

$$\beta_{AB} = \varepsilon_{AB} \beta \qquad (23)$$

Le terme ε_{AB} est caractéristique de la liaison A-B ; δ_A et δ_B dépendent des atomes A et B et des atomes auxquels ils sont liés :

$$\delta_A = \delta_A^\circ + \sum_{B\ adj} \gamma_{A(B)}\ \delta_B \qquad (24)$$

où δ_A° dépend uniquement de A et $\gamma_{A(B)}$ est un paramètre auxiliaire inductif. La contribution à la densité de charge σ apparente sur l'atome A due à l'atome B est alors donnée par la formule :

$$q_{A(B)} = \frac{\delta_B - \delta_A}{2\ \varepsilon_{AB}} \left[1 + \left(\frac{\delta_B - \delta_A}{2\ \varepsilon_{AB}} \right)^2 \right]^{-1/2} \qquad (25)$$

La charge apparente de l'atome A est donc :

$$Q_A = \sum_{B\ adj} q_{A(B)} \qquad (26)$$

L'étude d'une molécule nécessite la connaissance de trois sortes de paramètres : δ_A°, $\gamma_{A(B)}$ et ε_{AB} . Les valeurs choisies sont celles proposées par DEL RE (cf.tableau VI). Le programme DEL RE utilisé a été mis au point dans notre laboratoire.

TABLEAU VI : Paramètres empiriques de la méthode DEL RE.

Couple d'atomes A-B	ε_{AB}	$\gamma_{A(B)}$	$\gamma_{B(A)}$	δ_A°	δ_B°	Ref.
C-H	1,0	0,3	0,4	0,07	0,00	(*59,60*)
C-C	1,0	0,1	0,1	0,07	0,07	(*59,60*)
C-N	1,0	0,1	0,1	0,07	0,24	(*59,60*)
C-S	0,6	0,2	0,4	0,07	0,16	(*61*)

B - MODELES DE CALCUL DES ESPECES CHARGEES :

1°) INTRODUCTION :

En toute logique, le cas d'une molécule à laquelle est attachée une charge formelle ne devrait être traité théoriquement qu'au moyen d'une méthode de type *ab initio* ou tout au moins d'une méthode prenant tous les électrons de valence en considération, et cela à cause de la forte polarisation du système σ de ces molécules (*62,63*). Ainsi, CLEMENTI (*62*), à partir d'un calcul "tous électrons" sur le radical cation de la pyridine, considère comme illusoire toute tentative faite pour rendre compte de phénomènes affectant le système électronique global à partir d'un opérateur hamiltonien ne portant que sur les seuls électrons π. En fait, les méthodes *ab initio*, de même que, dans une moindre mesure, les méthodes σ-π, sont le plus souvent inenvisageables d'une manière systématique pour des molécules de taille moyenne, surtout lorsque l'étude impose de s'intéresser à des séries importantes de composés. Bien plus, les résultats obtenus par les méthodes σ-π ne sont pas toujours aussi satisfaisants qu'on pouvait l'espérer, comme l'attestent, par exemple certains travaux de KONISHI, KATO et YONEZAWA (*64,130*).

De toutes les méthodes "π", la méthode H.M.O. est celle dont l'utilisation est de loin la plus simple, et la présence d'une charge dans un composé, du fait du formalisme, ne pose qu'un problème de paramétrisation. Mais la réduction de l'opérateur hamiltonien à son terme monoélectronique est en fait particulièrement drastique ; cette méthode se révèle, de plus, d'une portée assez limitée pour l'interprétation des résultats des mesures spectrales.

C'est pourquoi, pour tenter de traiter le cas des espèces chargées, depuis une dizaine d'années, différents modèles théoriques ont été proposés dans le cadre de méthodes π fondées sur des orbitales moléculaires antisymétrisées (A.S.M.O.-S.C.F.) ; mais la plupart d'entre eux sont sujets à de nombreuses controverses. On peut regretter qu'en règle générale les études systématiques soient assez rares. Nous ne citerons que les travaux sur les dérivés ioniques qui utilisent la méthode de PARISER, PARR et POPLE π (ou apparentée) puisque dans ce cas on se heurte à une difficulté d'ordre conceptuel.

Les calculs consacrés aux cations sont les plus nombreux. Ainsi, sur l'ion pyridinium : MATAGA et TSUNO (*65*), MATAGA et MATAGA (*66*), BROWN et HEFFERNAN (*67*), PERADEJORDI (*68*), DE GIAMBIAGI et coll. (*69*), MARTIN et coll. (*70*), DENIS et GILBERT (*71*), SABIN (*72*), NISHIMOTO et coll. (*73*), PERKINS (*74*),

BAILEY et BAILEY (*75*), KUTHAN et coll. (*76*), YOSHIDA et KOBAYASHI (*77*), HAMMOND (*78*) et KWIATKOWSKI (*79*) ; diverses acridines protonées : SOMMER et KRAMER (*80*) et SEIFFERT et coll. (*81*) ; plusieurs cyanines : LEROY et NYS (*82*), Mc GLYNN et SIMPSON (*83*), KLESSINGER (*84*), LEUBNER et coll. (*85*), SELSBY et NELSON (*86*) et PREUSS et coll. (*87*) ; les ions quinolizinium (*88*), anilinium (*89*), ammonium-1 azulenyle (*90*) et rétinylidèneammonium (*91*) ; les formes protonées d'azaindoles (*92*), quelques composés polyazotés (*93*), l'ion benzènediazonium (*94*), des dérivés cationiques de la proflavine et de l'acridine orange (*95*), certaines anthocyanidines (*96*), quelques ions pyrilium (*97*) ; le cation de la sydnone imine (*98*), le phényl-2 thiazole protoné (*99*), l'anion et le cation de l'hydroxy-3 isothiazole (*100*) ainsi que les anions et cations de la cytosine et de l'isocytosine (*101*) ; l'urée et la thiourée protonées (*102*), plusieurs dérivés polyméthylés des cations dithiolium-1,2 et dithiolium-1,3 (*103,104*) ; rappelons enfin les travaux systèmatiques de FABIAN, MEHLHORN et ZAHRADNIK (*28,37,105*) sur divers hétérocycles chargés.

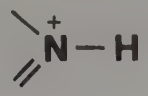
Dans la série des molécules hétéroatomiques chargées négativement, on relève des calculs P.P.P. effectuées sur les formes anioniques de composés hydroxy-aromatiques (*106-108*) ainsi que de dérivés mercapto (*109,110*).

2°) MODELES POUR MOLECULES CHARGEES DU TYPE A.S.M.O.-S.C.F. π :

Parmi les diverses études théoriques de composés comportant un atome d'azote quaternaire et traités par une méthode π du type A.S.M.O.-S.C.F., on peut mettre en évidence deux attitudes différentes : la première consiste à localiser le caractère ionique de la molécule au niveau de l'atome azote ; la seconde, à partir des résultats *ab initio* ou "tous électrons de valence", introduit explicitement dans le calcul π une polarisation du squelette sigma. Nous allons examiner en détail les différents modèles proposés.

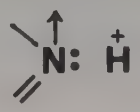
a - Relèvent de la première attitude les travaux de MATAGA (*65*) sur diverses azines protonées ainsi que ceux de plusieurs autres auteurs à sa suite (*80,81,84,85*) :

on envisage un transfert électronique total de l'atome d'azote vers le proton conduisant à une liaison covalente entre ces deux atomes :



On utilise alors les paramètres d'un atome d'azote au coeur doublement chargé, c'est-à-dire de type pyrrolique. FABIAN et coll. (*28*) puis NISHIMOTO (*73*) ont montré que les résultats obtenus étaient peu satisfaisants en ce qui concerne les spectres d'absorption électronique.

Inversement, MATAGA et MATAGA (*66*) ont proposé un second modèle-limite dit "électrostatique" dans lequel au potentiel de coeur de l'azote (terme W_N de la matrice hamiltonienne) est ajouté le potentiel électrostatique créé par la charge positive du proton placé au voisinage de cet atome dans la molécule neutre :



Le terme de potentiel additionnel est calculé analytiquement à partir d'orbitales de SLATER. Ce modèle a été tout récemment repris par BERTRAN et coll. (*111*).

Plus naïf que le précédent est le modèle choisi par GALASSO et DE ALTI (*93*) dans leur étude du cation pyrazolo [1,2a] pyridazinium. L'atome d'azote quaternaire ne participant au système π que par un seul électron, ces auteurs affectent à cet atome des paramètres de coeur correspondant à un état d'hybridation (tr^2 tr tr π), c'est-à-dire à un azote de type pyridinique. Les résultats en seront commentés au cours de notre discussion générale :

b - L'inclusion explicite de la polarisation du squelette sigma dans le calcul autocohérent π peut encore se faire suivant trois approches différentes :

α - La première établit tout d'abord, un modèle de polarisation par l'utilisation d'une méthode traitant tous les électrons de valence. La polarisation des liaisons sigma constatée lorsqu'on passe, par exemple, de l'azine neutre à la base protonée est ensuite explicitement introduite dans le calcul P.P.P.-C.I. par une modification adéquate des éléments de coeur diagonaux de tous les atomes ou de certains d'entre eux.

Selon cette approche, DENIS et GILBERT (*71*) ont étudié les ions pyridinium et cytosinium : les intégrales coulombiennes W_μ sont modifiés par une loi en q^σ/R, les charges q^σ ayant été précédemment obtenues par une méthode de HÜCKEL étendue itérative (I.E.H.T.). On notera que la paramétrisation finale correspont assez peu au critère d'électronégativité relative des atomes de carbone et d'azote. MOMICCHIOLI et coll. (*61*) se sont servis d'un modèle similaire pour rendre compte des propriétés spectroscopiques d'hétérocycles pentagonaux, mais les charges σ étaient calculées, dans ce cas par la méthode de DEL RE.

BAILEY et BAILEY (*75*) obtiennent la variation requise pour les termes de coeur W_μ par comparaison directe des éléments diagonaux de la matrice hamiltonienne $F_{\mu\mu}$ des méthodes C.N.D.O. et P.P.P. :

$$\Delta W_{\mu\,(P.P.P.)} = Q^+_{H^+}\ \gamma_{AH^+} - \sum_{B \neq H^+} \Delta Q^\sigma_B\ \gamma_{AB} \qquad (27)$$

Le symbole Δ représente la différence entre la valeur de la grandeur pour la base libre et celle de la forme protonée correspondante. $Q^+_{H^+}$ est la charge nette de l'atome d'hydrogène fixé sur l'atome d'azote et Q^σ_B la charge nette σ de l'atome B. Ce modèle exige que les intégrales coulombiennes de répulsion soient évaluées de la même manière dans les deux méthodes. Il est bien évident d'autre part que seules les formes protonées et non quaternisées sont calculables ainsi. Si ce procédé conduit à une bonne estimation des spectres d'absorption des ions pyridinium et acridinium, les résultats concernant les ions quinoléinium et isoquinoléinium non aucune signification.

β - Les deux modèles de l'approche précédente impliquent l'emploi préalable d'une méthode "σ-π", et plusieurs auteurs, afin de réduire les temps de calcul, ont cherché à estimer la polarisation du squelette sigma par des procédés beaucoup plus simples. En fait, PUJOL et JULG (*112*), parmi d'autres, considérant que la présence d'un hétéroatome modifie d'une manière appréciable le coeur sigma, avaient déjà proposé de tenir compte de cet effet dans les hétérocycles neutres. Ainsi, leur calcul S.C.F. du furanne faisait intervenir cette correction par une méthode de perturbation.

Suivant une idée proposée par WILMSHURST (*113*), ARMSTRONG et PERKINS (*114,115*) ont traité le cas de molécules contenant des liaisons bore-halogène et bore-oxygène en évaluant le nombre d'électrons n_p, de l'atome p, dû à la liaison biatomique sigma entre p et q par la formule :

$$n_p = \frac{2\,\chi_p}{\chi_p + \chi_q} \qquad (28)$$

où χ_p et χ_q sont les électrons négativités atomiques des orbitales de liaison. La charge nucléaire effective Z_p de l'atome p est alors ajustée pour refléter cette polarisation sigma, le nouveau Z_p étant utilisé pour recalculer le potentiel d'ionisation atomique I_p au moyen d'une équation quatratique.

Dans une étude de quatre dérivés monosubstitués du benzène, CLARK et EMSLEY (*116*) ont aussi utilisé l'approximation de WILMSHURST de la même manière que ARMSTRONG et PERKINS mais en y ajoutant les paramètres inductifs σ de MURRELL et WILLIAMS (*117*). Cette méthode exige la connaissance de l'état d'hybridation de chaque atome.

C'est encore à partir du même modèle que HAMMOND (*78*) a étudié vingt cinq composés de structures très différentes. La correction des charges nucléaires effectives Z_p n'est effectuée qu'une seule fois, en début de calcul, suivant les relations :

$$Z'_p = Z^\circ_p + 0{,}35 \sum_{q \neq p} \left(\frac{2\,\chi_q}{\chi_p + \chi_q} - 1\right) \left(\frac{1{,}41}{R_{pq}}\right)^2 \qquad (29)$$

$$I'_p = I^\circ_p - 0{,}324 \left[(Z^\circ_p)^2 - (Z'_p)^2 \right] - 6{,}03 \left[Z^\circ_p - Z'_p \right] \qquad (30)$$

$$\gamma'_{pp} = \gamma^\circ_{pp} \left[\frac{Z'_p}{Z^\circ_p} \right] \qquad (31)$$

Le facteur 0,35 est la constante d'écran de SLATER. Le facteur $(1{,}41/R_{pq})^2$ fait arbitrairement dépendre l'effet inductif σ de la distance.

Les constantes intervenant dans l'équation (30) ont été déterminées par WARREN et YANDLE (*118*) pour la série isoélectronique (C, N^+, O^{++}) et sont utilisées ici pour tous les atomes. Un raffinement supplémentaire est introduit dans le processus autocohérent π par l'emploi de la méthode dite de "l'électronégativité variable", ou V.E.S.C.F. (*119*).

γ - Modèle des charges de coeur fractionnaires :

Ce modèle a été simultanément proposé par NISHIMOTO et coll. (*73*) pour le calcul des transitions électroniques des azines protonées et par DEWAR et MORITA (*32*) pour évaluer les enthalpies de formation de tous les composés hétéroatomiques. Le système sigma est considéré comme un coeur polarisé mais non polarisable, et cette polarisation est explicitement introduite dans le calcul π en affectant aux atomes, ou au moins à certains d'entre eux, des charges de coeur fractionnaires. Mais, alors que NISHIMOTO avait choisi de répartir la charge formelle d'une manière tout à fait empirique, DEWAR et MORITA ont proposé d'évaluer cette répartition d'une manière cohérente mais très simple ; la variation de la charge de coeur d'un atome par rapport à sa valeur entière normale est donnée (*32*) par la formule :

$$\Delta CC_\mu = K \sum_{\nu \text{ adj}} (\chi_M^\sigma (\mu) - \chi_M^\sigma (\nu)) \qquad (32)$$

où $\chi_M^\sigma (\mu)$ est l'électronégativité σ de l'atome μ dans l'échelle de MULLIKEN. K est une constante ajustable sur l'expérience, pour chaque série de composés.

Les électronégativités χ_M^σ relatives à chaque atome (*24*, *120*) sont regroupées dans le tableau VII.

Comme il était prévisible, χ_M^σ d'un ion positif (ici N^+) est considérablement plus élevée que celle de l'atome neutre correspondant. Il ne faut cependant pas oublier que cette valeur se rapporte à un atome portant une charge positive intégrale non compensée par les effets inductifs et calculée à partir de données relatives à l'état gazeux. Pour des molécules en solution, les effets de stabilisation par solvatation et de polarisation des molécules peuvent diminuer ces valeurs d'une quantité appréciable. En fait, une telle correction a été envisagée par HINZE et JAFFE (*120*) pour obtenir l'électronégativité de l'atome de carbone dans l'ion carbonium, C^+ (tr tr tr).

Ces auteurs proposent une redistribution des charges dans laquelle un électron est placé dans l'orbitale p_z, et la charge positive est également répartie sur les trois liaisons sigma, soit le modèle C^+ ($tr^{2/3}$ $tr^{2/3}$ $tr^{2/3}$ π) pour lequel le calcul donne une électronégativité σ légèrement plus basse que pour l'ion précédent.

Tenant compte de cette hypothèse, nous avons donc entrepris plusieurs séries de calculs en choisissant arbitrairement pour N^+ des valeurs de χ_M^σ inférieures à 49,74 (cf. tableau VII) mais c'est, dans tous les cas envisagées, cette dernière qui a conduit aux meilleurs résultats.

TABLEAU VII : Electronégativités χ_M^σ dans l'échelle de MULLIKEN.

ATOME	Etat d'hybridation	χ_M^σ
H		14,34
C	tr tr tr π	17,58
C (H_3)	te te te te	15,95
N	tr tr tr π^2	24,63
N^+	tr tr tr π	49,74
S	tr^2 tr tr π^2	21,76
Se	tr^2 tr tr π^2	21,05
O	tr^2 tr tr π^2	33,47

L'emploi de charges de coeur fractionnaires nécessite des variations correspondantes pour les intégrales monocentriques W_μ et $\gamma_{\mu\mu}$ (*73*). D'après BROWN et HEFFERNAN (*119*) et KLOPMAN (*121*), le potentiel d'ionisation dans un état de valence est relié à la charge nucléaire effective par une équation quadratique. De la même manière (*73*), le potentiel d'ionisation peut être relié à la charge de coeur par une relation du type :

$$I_\mu\ (CC_\mu) = a.\ CC_\mu^2 + b.\ CC_\mu + c \qquad (33)$$

Les coefficients a, b et c doivent vérifier les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} I_\mu\ (CC_\mu = 0) &= A_\mu \\ I_\mu\ (CC_\mu = 1) &= I_\mu^{(1)} \\ I_\mu\ (CC_\mu = 2) &= I_\mu^{(2)} \end{aligned} \qquad (34)$$

Il vient immédiatement :

$$I_\mu\ (CC_\mu) = \frac{I_\mu^{(2)} - 2\ I_\mu^{(1)} + A_\mu}{2} (CC_\mu)^2 - \frac{I_\mu^{(2)} - 4\ I_\mu^{(1)} + 3\ A_\mu}{2} CC_\mu + A_\mu \qquad (35)$$

PAOLINI (*23*) a montré que l'intégrale monocentrique de répulsion $\gamma_{\mu\mu}$ devrait être proportionnelle à la charge nucléaire effective. On peut par conséquent exprimer, avec une bonne approximation, $\gamma_{\mu\mu}$ en fonction de CC_μ par une relation linéaire :

$$\gamma_{\mu\mu}\ (CC_\mu) = m\ CC_\mu + n \qquad (36)$$

et tenant compte des conditions limites :

$$\gamma_{\mu\mu}\ (CC_\mu = 1) = \gamma_{\mu\mu}^{(1)}\ \text{,et}\ \gamma_{\mu\mu}\ (CC_\mu = 2) = \gamma_{\mu\mu}^{(2)} \qquad (37)$$

on obtient donc la seconde relation :

$$\gamma_{\mu\mu}\ (CC_\mu) = \left[\gamma_{\mu\mu}^{(2)} - \gamma_{\mu\mu}^{(1)}\right] CC_\mu + 2\ \gamma_{\mu\mu}^{(1)} - \gamma_{\mu\mu}^{(2)} \qquad (38)$$

Rappelons enfin que les charges de coeur fractionnaires interviennent explicitement dans les éléments diagonaux de la matrice de FOCK (formule (16)), et que d'autre part leur somme, dans une molécule donnée, doit correspondre au nombre d'électrons π mis en jeu augmenté de la charge entière positive.

C - PRESENTATION DES HETEROCYCLOAMMONIUMS ETUDIES :

1°) SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE ET RECENSEMENT :

On peut classer les différents sels quaternaires faisant l'objet de cette étude en deux séries selon la structure des noyaux hétérocycliques :

- une série hexagonale formée des dérivés de l'ion pyridinium,
- une série pentagonale composée des dérivés des ions oxazolium, thiazolium, sélénazolium, imidazolium et pyrazolium.

En ce qui concerne les sels hexagonaux, on relève dans la littérature, outre les travaux utilisant la méthode de PARISER, PARR et POPLE (cf. chapitre I, paragraphe B), des calculs effectués par les méthodes H.M.O. (*122-125*), E.H.T. (*126-129*) et C.N.D.O. ou apparentée (*64, 130-134*).

Du fait des propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes de ces composés, le nombre de mémoires théoriques concernant des dérivés de l'oxazole (*34, 77, 135-150*) et du thiazole (*26, 77, 138, 150-165*) est très important. Si la plupart des méthodes quantiques ont été utilisées, les auteurs ont cherché avant tout à rendre compte du moment dipolaire ou du spectre d'absorption électronique de ces molécules.

La difficulté à paramétrer l'atome de sélénium jointe à la moindre quantité de données expérimentales sont sans doute à l'origine du nombre bien plus restreint de calculs effectués sur les hétérocycles séléniés. Ainsi, FABIAN et coll. (*28*) par la méthode PARISER-PARR-POPLE et BAIWIR (*166*) par la méthode H.M.O. ont expliqué les spectres UV des dérivés du sélénophène, tandis que FAJER et coll. (*167*) ont appliqué la méthode P.P.P. au cas de l'anion radical du perfluorobenzosélénadiazole-2,1,3.

Plus précisément, certains sels quaternaires de thiazolium et d'oxazolium ont été calculés par les méthodes H.M.O., ω ou P.P.P. à cause de leur considérable intérêt biologique (*168-170*), de leur importance en chimie des émulsions photographiques (*171*), pour tester la validité de certaines relations empiriques entre indices de liaison et paramètres structuraux (*172*), ou enfin pour évaleur des barrières de rotation (*99*).

Dans le but d'élucider le phénomène de la sensibilisation spectrale, plusieurs auteurs ont appliqué les méthodes de HÜCKEL (*173-175*), PARISER et PARR (*78, 82, 86*) et C.N.D.O. (*176*) à divers colorants de type cyanine synthétisés à partir de ces hétérocycloammoniums pentagonaux.

Les propriétés particulières dues à la symétrie du noyau imidazolique, et la présence de cet hétérocycle dans des molécules biologiques aussi importantes que les purines sont à l'origine d'un nombre considérable de calculs quantiques. Aussi nous ne citerons que les mémoires dont l'imidazole et le benzimidazole sont l'objet. Ainsi, les méthodes H.M.O., DEL RE, P.P.P., E.H.T., C.N.D.O./2 et même "*ab initio*" ont été employées pour étudier, selon les cas, la réactivité chimique (*177-183*), la chaleur de formation (*32, 184*), l'énergie de résonance (*185, 186*), le moment dipolaire (*147, 187-190*), les résultats de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton (*191, 192*) et du ^{13}C (*127, 129, 193, 194*), ou les spectres d'absorption électronique (*11, 195-198*) de ces composés.

La molécule de pyrazole est, en général, étudiée conjointement à celle de l'imidazole. Ajoutons, enfin, les calculs de FINAR (*199, 200*) exclusivement consacrés à un grand nombre de pyrazoles substitués par des groupements méthyles et phényles.

Les cent sels quaternaires étudiés théoriquement dans ce mémoire sont les suivants :

SERIE HEXAGONALE (cf. Figure 1) :

1 Méthyl-1 pyridinium
2 Diméthyl-1,2 pyridinium
3 Diméthyl-1,3 pyridinium
4 Diméthyl-1,4 pyridinium
5 Triméthyl-1,2,3 pyridinium
6 Triméthyl-1,2,4 pyridinium
7 Triméthyl-1,2,5 pyridinium
8 Triméthyl-1,2,6 pyridinium
9 Triméthyl-1,3,5 pyridinium
10 Tetraméthyl-1,2,4,6 pyridinium
11 Hexaméthyl-1,2,3,4,5,6 pyridinium
12 Méthyl-1 quinoléinium
13 Diméthyl-1,2 quinoléinium
14 Diméthyl-1,3 quinoléinium
15 Diméthyl-1,4 quinoléinium
16 N-méthyl isoquinoléinium
17 N-méthyl acridinium
18 N-méthyl benzo[g]quinoléinium
19 N-méthyl benzo[f]quinoléinium
20 N-méthyl benzo[h]quinoléinium
21 N-méthyl phénanthridinium

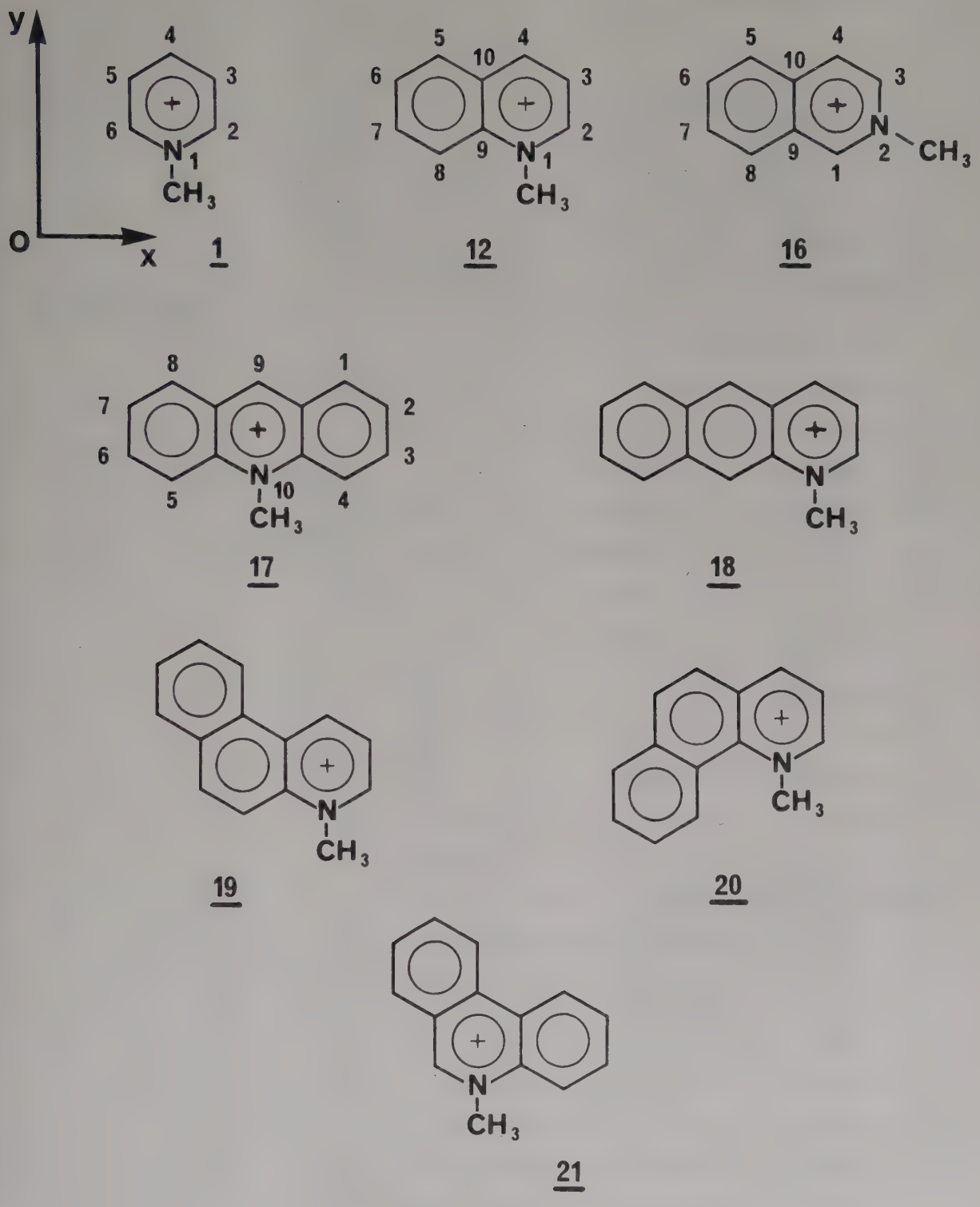


Figure 1 : Présentation et numérotation des sels quaternaires hexagonaux.

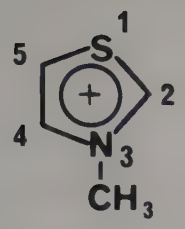
SERIE PENTAGONALE (cf. Figure 2) :

- Série oxazolique :

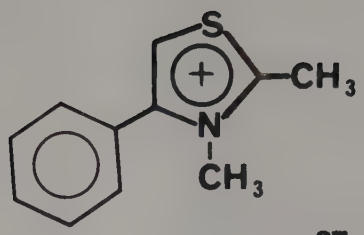
22 Benzoxazolium
23 Méthyl-3 benzoxazolium
24 Diméthyl-2,3 benzoxazolium
25 Diméthyl-2,3 naphtho [2,3-d] oxazolium
26 Diméthyl-2,3 naphtho [2,1-d] oxazolium
27 Diméthyl-2,3 naphtho [1,2-d] oxazolium
28 Diméthyl-2,3 phényl-5 benzoxazolium

- Série thiazolique :

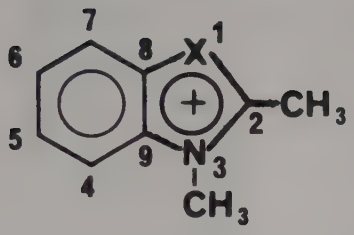
29 Méthyl-3 thiazolium
30 Diméthyl-2,3 thiazolium
31 Diméthyl-3,4 thiazolium
32 Diméthyl-3,5 thiazolium
33 Triméthyl-2,3,4 thiazolium
34 Triméthyl-2,3,5 thiazolium
35 Triméthyl-3,4,5 thiazolium
36 Tetraméthyl-2,3,4,5 thiazolium
37 Diméthyl-2,3 phényl-4 thiazolium
38 Méthyl-3 benzothiazolium
39 Diméthyl-2,3 benzothiazolium
40 Diméthyl-2,3 naphtho [2,3-d] thiazolium
41 Diméthyl-2,3 naphtho [2,1-d] thiazolium
42 Diméthyl-2,3 naphtho [1,2-d] thiazolium
43 Diméthyl-2,3 phényl-5 benzothiazolium
44 Triméthyl-2,3,5 benzothiazolium
45 Triméthyl-2,3,6 benzothiazolium
46 Diméthyl-2,3 chloro-5 benzothiazolium
47 Diméthyl-2,3 chloro-6 benzothiazolium
48 Diméthyl-2,3 méthoxy-5 benzothiazolium
49 Diméthyl-2,3 méthoxy-6 benzothiazolium
50 Diméthyl-2,3 méthylthio-6 benzothiazolium
51 Diméthyl-2,3 amino-6 benzothiazolium
52 Diméthyl-2,3 cyano-6 benzothiazolium
53 Diméthyl-2,3 acétylamino-6 benzothiazolium
54 Diméthyl-2,3 acide carboxylique-6 benzothiazolium
55 Diméthyl-2,3 nitro-5 benzothiazolium
56 Diméthyl-2,3 nitro-6 benzothiazolium



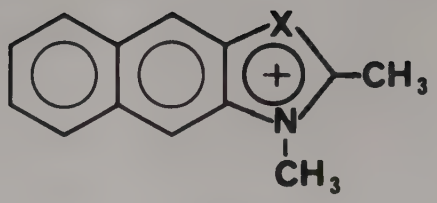
29



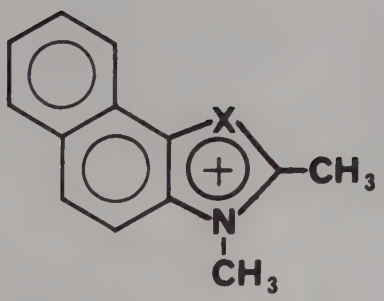
37



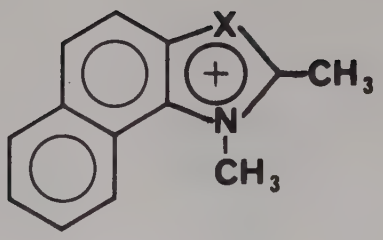
X = O 24
S 39
Se 57
N-CH3 64



X = O 25
S 40

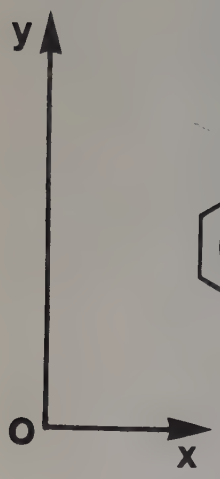


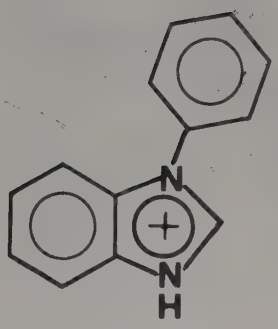
X = O 26
S 41



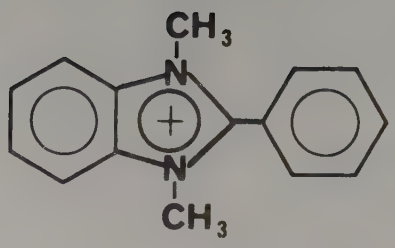
X = O 27
S 42

Figure 2 : Présentation et numérotation des sels quaternaires pentagonaux.

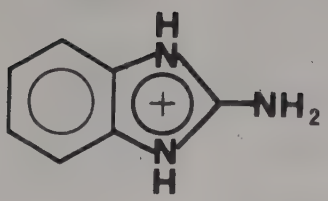




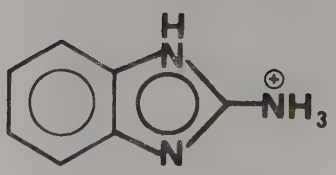
65



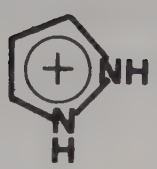
67



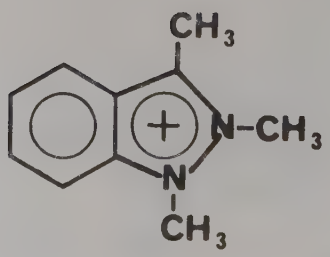
84



85



87



100

Figure 2 (suite): Présentation et numérotation des sels quaternaires pentagonaux.

- Série sélénazolique :

57 Diméthyl-2,3 benzosélénazolium

- Série imidazolique :

58 Imidazolium
59 Méthyl-1 imidazolium
60 Benzimidazolium
61 Méthyl-1 benzimidazolium
62 Méthyl-2 benzimidazolium
63 Diméthyl-1,3 benzimidazolium
64 Triméthyl-1,2,3 benzimidazolium
65 Phényl-1 benzimidazolium
66 Phényl-1 méthyl-3 benzimidazolium
67 Diméthyl-1,3 phényl-2 benzimidazolium
68 Chloro-5 benzimidazolium
69 Triméthyl-1,2,3 dichloro-5,6 benzimidazolium
70 Méthoxy-6 benzimidazolium
71 Méthoxy-7 benzimidazolium
72 Méthyl-3 méthoxy-5 benzimidazolium
73 Nitro-6 benzimidazolium
74 Nitro-7 benzimidazolium
75 Méthyl-3 nitro-5 benzimidazolium
76 Méthyl-3 nitro-6 benzimidazolium
77 Méthyl-3 nitro-7 benzimidazolium
78 Amino-4 benzimidazolium
79 Ammonium-4 benzimidazole
80 Amino-4 benzimidazole biprotoné
81 Amino-5 benzimidazolium
82 Ammonium-5 benzimidazole
83 Amino-5 benzimidazole biprotoné
84 Amino-2 benzimidazolium
85 Ammonium-2 benzimidazole
86 Amino-2 benzimidazole biprotoné

- Série pyrazolique :

87 Pyrazolium
88 Méthyl-1 pyrazolium
89 Méthyl-3 pyrazolium
90 Méthyl-4 pyrazolium
91 Diméthyl-1,3 pyrazolium
92 Diméthyl-1,5 pyrazolium
93 Diméthyl-3,4 pyrazolium
94 Diméthyl-3,5 pyrazolium
95 Triméthyl-1,3,4 pyrazolium
96 Triméthyl-1,3,5 pyrazolium
97 Triméthyl-1,4,5 pyrazolium
98 Triméthyl-3,4,5 pyrazolium
99 Tetraméthyl-1,3,4,5 pyrazolium
100 Triméthyl-1,2,3 indazolium

On rencontre souvent dans la littérature les notations condensées suivantes pour les dérivés "naphtho" :

25 Diméthyl naphthoxazolium "linéaire"
26 Diméthyl-2,3 α-naphthoxazolium
27 Diméthyl-2,3 β-naphthoxazolium

avec les noms correspondants en série thiazolique. Nous utiliserons parfois cette nomenclature.

2°) GEOMETRIES :

De tous les sels à structure hexagonale étudiés dans ce mémoire, seul, à notre connaissance, l'iodure de N-méthyl éthyl-2 quinoléinium a fait l'objet d'une étude cristallographique (*201*), mais les résultats en sont difficilement utilisables ici, compte tenu du fait qu'il s'agit d'un complexe de transfert de charge. Aussi avons-nous préféré prendre des valeurs moyennes pour les angles et les longueurs de liaisons.

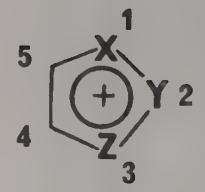
Chaque cycle benzénique ou pyridinique est supposé former un hexagone régulier de 1,39 Å de côté. Les groupements méthyles ont été placés sur les bissectrices extérieures relatives aux sommets substitués. Les liaisons $C - CH_3$ sont de 1,52 Å, les liaisons $N - CH_3$ de 1,47 Å (*202*).

Toutes les molécules ne comportant pas de groupement phényle substituant sont supposées planes. Dans le cas des composés naphtho-angulaires, une légère distorsion par rapport à la planéité pourrait être envisagée, comme cela a été proposé (*56, 58*) puis mis en évidence par diffraction aux Rayons X (*203*) pour la phénanthrène. En fait, les calculs théoriques de COULSON et HAIG (*204*) puis ceux de GRIMISON (*203*) concluent à une planéité probable de la molécule isolée de phénanthrène ; la légère aplanéité observée dans le cristal serait due, non aux interactions entre atomes d'hydrogène voisins, mais à des forces cristallines. Compte tenu de nos autres approximations géométriques, l'erreur éventuelle introduite à ce niveau reste donc faible.

Les longueurs de liaisons ainsi que les angles de valence choisis pour les hétérocycles pentagonaux sont regroupés dans le Tableau VIII. La structure du triméthyl-2,3,4 thiazolium a été récemment obtenue par PEPE (*205*), par diffraction aux rayons X. Du fait d'une particularité de l'empilement de cette molécule dans le réseau cristallin, la longueur de la liaison $C_4 - C_5$ n'a pu être déterminée avec précision ; nous avons donc utilisé les résultats de PEPE conjointement à ceux de KRAUT et REEG (*206*) sur la thiamine et ceux de POWER et coll. (*207*) sur le bromure de N-benzyl méthyl-4 thiazolium. Les mesures effectuées par WHEATLEY (*208*) par diffraction aux Rayons X sur le bromure de diéthyl-3,3' thiacarbocyanine ne sont guère utilisables à cause de leur grande imprécision.

Pour évaluer la géométrie du noyau sélénazolique, nous avons fait des interpolations entre la structure du sélénadiazole-1,3,4 déterminée par spectroscopie de microonde (*209*) d'une part, et celles du bromure d'amino-2 sélénazolinium(*210*)et du benzosélénophène (*211*) déterminées par Rayons X, d'autre part.

TABLEAU VIII : Valeurs numériques des longueurs de liaison (en Å) et des angles de valence (en degrés) choisies pour les différents hétérocycles pentagonaux.



X	Y	Z	X – Y	Y – Z	Z – C_4	C_4 – C_5	C_5 – X	$\widehat{XYZ}$	$\widehat{YZ4}$	$\widehat{Z45}$	$\widehat{45X}$	$\widehat{5XY}$
O	C – H	N – CH_3	1,39	1,35	1,39	1,39	1,39	108,5	109,5	107	108	107
S	C – H	N – CH_3	1,68	1,35	1,39	1,39	1,70	110	114	113	108,5	94,5
Se	C – H	N – CH_3	1,86	1,35	1,39	1,39	1,86	113,5	115	113	113,5	85
N – CH_3	C – H	N – CH_3	1,35	1,35	1,39	1,39	1,39	110	108	107	107	108
N – CH_3	N – CH_3	C – H	1,34	1,39	1,39	1,39	1,39	108,5	107	108	106,5	110

Enfin, nous avons utilisé, pour l'évaluation des longueurs de liaison C — N en série imidazolique, les résultats relatifs à certaines purines (*212, 213*), et, en série pyrazolique, les travaux de KIRCHOFF (*214*).

SELS SUBSTITUES PAR UN GROUPEMENT PHENYLE :

Nous avons considéré qu'en solution, le phényl-5 diméthyl-2,3 benzothiazolium et son homologue oxazolique n'étaient pas plans. En l'absence de tout groupement substituant pouvant entraîner une contrainte stérique supplémentaire, l'angle θ de torsion peut être considéré comme très proche de celui existant dans le biphényle. SUZUKI (*56*) a déduit d'une étude comparée des spectres d'absorption électronique en phases cristalline, liquide et vapeur, un angle compris entre 19° et 23° pour le biphényle en solution, valeur proche de celles obtenues par un calcul d'énergie potentielle par SAMOILOV et DYATKINA (*215*) d'une part et ADRIAN (*216*) d'autre part. Nous avons donc choisi pour le phényl-5 diméthyl-2,3 benzothiazolium et son homologue oxazolique un angle θ de 20°, et une longueur de 1,48 Å pour la liaison carbone-carbone joignant les deux cycles benzéniques.

GELUS et BONNIER (*156*) ont appliqué la méthode de HÜCKEL au cas du diphényl-2,4 thiazole et AUNE (*163*) puis BONNIER et ARNAUD (*158*) la méthode P.P.P. au phényl-4 thiazole, en admettant la planéité de ces molécules. Une telle hypothèse ne peut être envisagée pour le diméthyl-2,3 phényl-4 thiazolium car la quaternisation de l'atome d'azote oblige le groupement phényle fixé sur l'atome de carbone C_4 à tourner par rapport au plan du noyau hétérocyclique (*99*). CAMERMAN (*217*) a déterminé la structure du perchlorate de N-phényl triméthyl-2,4,6 pyridinium ; l'angle observé entre les deux cycles est de 83,5°. Le groupement méthyle étant plus éloigné du noyau aromatique dans notre composé que dans le sel de pyridinium, l'angle θ de torsion du diméthyl-2,3 phényl-4 thiazolium doit être inférieur à 83,5°. Nous nous sommes fixé un angle de 80° et une longueur de liaison C — C joignant les deux angles de 1,52 Å.

Un choix identique a été fait pour le diméthyl-1,3 phényl-2 benzimidazolium. Cet angle correspond d'ailleurs exactement à celui tout récemment observé par HEINZE et BAUMGÄRTEL (*218*) dans le cas du pentaphényl-1,2,3,4,5 imidazolium.

Restent les cas du phényl-1 benzimidazolium et du phényl-1 méthyl-3 benzimidazolium. JULG et CARLES (*219*) ont considéré, dans un calcul "L.C.A.O. améliorée" que la N(1)H phényl-8 purine et la N(3)H phényl-8 purine étaient planes. L'encombrement stérique moyen rencontré par le groupement phényle doit

être du même ordre dans ces deux types de composés. Nous avons retenu la valeur $\theta = 11°$, qui est celle déterminée par RIOUX et coll. (*220*) par Diffusion Rayleigh Dépolarisée pour le phényl-1 pyrazole.

GROUPEMENTS FONCTIONNELS :

La plupart des longueurs de liaisons relatives aux groupements fonctionnels sont tirées des Tables de distances interatomiques (*221*).
A celles déjà mentionnées dans le tableau V, il faut ajouter les longueurs des liaisons C — OMe et C — SMe, soit respectiviement 1,39 Å et 1,77 Å.

En ce qui concerne le groupement acide carboxyclique, nous avons fait des interpolations entre les structures connues de l'acide acétique (*222*) et de l'acide benzoïque (*223*). La géométrie choisie pour le groupement N-acetyl-amino, enfin, correspond à celle établie pour l'acétanilide (*224*).

Notons que dans le cas du groupement N-acetyl-amino, la liaison C_{arom} — N se situe dans le plan du noyau aromatique, mais le plan du groupement acétyle fait avec le cycle benzénique un angle dièdre de 38° (*224*).

D - APPLICATIONS DE TROIS MODELES CLASSIQUES A DIVERS SELS QUATERNAIRES :

Précisons tout d'abord qu'au cours de ce travail nous n'avons pas tenu compte, dans l'évaluation des transitions électroniques, de la perturbation due à l'anion ou au solvant. L'influence de l'anion sur la spectroscopie ultraviolette de ces composés paraît en effet négligeable, tout au moins en ce qui concerne les longueurs d'onde d'absorption (*225*). D'autre part, il n'est pas possible, du fait de la grande instabilité de ces hétérocycloammoniums, d'obtenir les spectres d'absorption en phase vapeur. Aussi, la validité d'un modèle théorique de perturbation serait, en tout état de cause, difficile à tester.

1°) LE MODELE COVALENT DE MATAGA (*65*) :

De tous les modèles précédemment cités pour calculer les composés comportant un atome d'azote quaternaire dans le cadre de la méthode de PARISER et PARR, celui de MATAGA, qui consiste à attribuer à cet atome les paramètres monocentriques d'un azote pyrrolique, est de loin le plus couramment utilisé.

Notre essai porte sur dix-huit hétérocycloammoniums hexagonaux et sur sept sels pentagonaux. Il confirme les conclusions de FABIAN, MEHLHORN et ZAHRADNIK (*28*) et de NISHIMOTO et coll. (*73*), selon lesquelles les paramètres de type pyrrolique semblent impropres à rendre compte des spectres d'absorption électronique des composés comportant un atome d'azote positif. En effet, comme le montrent les résultats regroupés dans les tableaux IX et X, seul le spectre du N-méthyl acridinium est très correctement reproduit puisque quatre de ses transitions sont retrouvées avec une remarquable précision. Cette unique concordance a d'ailleurs été déjà observée par NISHIMOTO et coll (*73*), SOMMER et KRAMER (*80*) et SEIFFERT et coll. (*81*) sur diverses acridines protonées à partir de ce même modèle. Mais une telle paramétrisation n'est pratiquement pas transférable à l'étude d'autres cations puisque la différence énergétique entre la première transition calculée et celle observée est d'environ 0,25 eV pour les dérivés du méthyl-1 pyridinium et de 0,50 à 0,60 eV pour les divers quinoléniniums. Cette différence atteint même 1 eV en série pentagonale, et, plus grave encore, il est alors impossible d'assigner correctement les transitions en fonction de leur polarisation théorique. Nous pensons que cet accord partiel entre expérience et théorie est dû à la symétrie hexagonale et n'est pas suffisant pour justifier l'utilisation systematique de ces paramètres. Les diagrammes électroniques obtenus pour l'état fondamental -que nous ne reproduisons pas ici- assurent une répartition cohérente de la formelle + 1, en particulier sur l'atome de carbone C_2 situé en α de l'atome d'azote.

TABLEAU IX : Spectres d'absorption électronique de divers sels quaternaires hexagonaux calculés selon les modèles de MATAGA (*65*), GALASSO (*93*) et HAMMOND (*78*).

SEL n°	MODELE de MATAGA		MODELE de GALASSO		MODELE de HAMMOND		(*)			
	ΔE_{calc} (eV)	(f)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
1	4,62	(0,248)	4,70	(0,145)	4,78	(0,090)	4,78	(4350)	4,68	(3300)
									4,79	(4470)
	5,38	(0,190)	6,22	(0,008)	5,16	(0,051)			5,96	(3240)
	6,32	(0,108)	6,99	(1,173)	6,00	(0,304)	(a)		(b)	
2	4,40	(0,309)	4,65	(0,142)	4,27	(0,177)	4,67	(6150)	4,66	(4300)
	5,43	(0,118)	6,05	(0,018)	4,84	(0,050)				
	6,26	(0,044)			5,02	(0,133)				
	6,45	(0,678)			5,52	(0,024)	(a)		(c)	
3	4,42	(0,248)	4,67	(0,150)	4,08	(0,060)	4,66	(4690)		
	5,21	(0,118)	6,02	(0,047)	4,17	(0,098)				
	6,05	(0,144)	6,75	(0,941)	4,81	(0,099)				
	6,31	(0,509)	6,99	(0,881)	5,40	(0,025)				
	6,77	(0,344)					(a)			
4	4,67	(0,216)	4,54	(0,168)	3,89	(0,140)	4,73	(3270)	4,77	(3300)
							4,86	(4350)		
	4,98	(0,321)	6,03	(0,096)	4,49	(0,002)				
	6,16	(0,007)	6,84	(1,084)	4,87	(0,046)				
					5,42	(0,099)	(a)		(c)	

.../...

TABLEAU IX (suite)

SEL n°	MODELE de MATAGA ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de GALASSO ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de HAMMOND ΔE_{calc} (eV)	(f)	(*) ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
5	4,27	(0,327)	4,64	(0,132)			4,57	(4930)		
	5,23	(0,066)	5,86	(0,056)						
	6,10	(0,249)	6,65	(0,900)						
	6,26	(0,471)	6,78	(0,920)						
	6,58	(0,229)					(a)			
6	4,48	(0,299)	4,51	(0,164)			4,64 4,74	(4970) (4870)		
	5,04	(0,281)	5,93	(0,033)						
	6,11	(0,045)	6,64	(1,051)						
	6,44	(0,689)	6,97	(0,673)						
	6,55	(0,373)					(a)			
7	4,28	(0,314)	4,62	(0,153)			4,56	(4560)		
	5,25	(0,088)	5,90	(0,085)						
	5,97	(0,069)	6,73	(0,995)						
	6,17	(0,728)	6,91	(0,891)			(a)			
8	4,25	(0,374)	4,61	(0,133)			4,55	(8120)		
	5,45	(0,048)	5,94	(0,018)						
	6,15	(0,033)	6,73	(1,074)						
	6,34	(0,890)	6,82	(0,878)						
	6,73	(0,269)					(a)			

.../...

TABLEAU IX (suite)

SEL n°	MODELE de MATAGA ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de GALASSO ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de HAMMOND ΔE_{calc} (eV)	(f)	(*) ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
9	4,35	(0,263)	4,65	(0,147)			4,58	(5250)		
	4,97	(0,109)	5,92	(0,044)						
	5,98	(0,035)	6,64	(0,795)						
	6,20	(0,576)	6,69	(0,971)						
	6,34	(0,381)					(a)			
10	4,32	(0,354)	4,47	(0,157)			4,55	(7130)		
							4,61	(7360)		
	5,10	(0,248)	5,85	(0,003)						
	5,99	(0,156)	6,55	(1,223)						
	6,47	(0,795)	6,83	(0,846)						
	6,54	(0,330)								
	6,97	(0,005)					(a)			
11	4,13	(0,337)	4,48	(0,164)			4,35	(7300)		
							4,40	(7180)		
	4,81	(0,164)	5,64	(0,023)						
	5,92	(0,342)	6,40	(1,080)						
	6,25	(0,614)	6,52	(0,830)						
	6,26	(0,479)	6,94	(0,135)						
	6,60	(0,068)					(a)			

.../...

TABLEAU IX (suite)

SEL n°	MODELE de MATAGA ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de GALASSO ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de HAMMOND ΔE_{calc} (eV)	(f)	(*) ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
12	3,25	(0,121)	3,99	(0,226)	3,74	(0,124)	3,90	(-)	3,92	(7760)
	3,95	(0,303)	4,52	(0,225)	4,18	(0,007)			4,02	(7080)
	5,19	(0,573)	5,70	(0,618)	4,72	(0,039)	5,21	(-)	5,23	(36300)
	5,39	(0,207)	5,81	(0,001)	5,36	(1,317)				
	5,93	(0,008)			5,76	(0,088)				
	6,12	(0,090)					(d)		(e)	
13	3,33	(0,127)	3,99	(0,226)	3,77	(0,149)	3,87	(-)	3,88	(10250)
	3,87	(0,370)	4,47	(0,215)	3,94	(0,135)			3,92	(épaul.)
	5,15	(0,540)	5,65	(0,713)	4,55	(0,285)	5,13	(-)	5,17	(35000)
	5,46	(0,151)	5,78	(0,006)	4,80	(0,041)				
	5,75	(0,015)			5,40	(0,490)				
					5,67	(0,684)	(d)		(f)	
14	3,22	(0,142)	3,97	(0,240)	3,48	(0,128)				
	3,89	(0,288)	4,50	(0,222)	3,97	(0,016)				
	5,03	(0,179)	5,69	(0,842)	4,33	(0,143)				
	5,27	(0,613)	5,77	(0,020)	4,68	(0,091)				
	5,75	(0,011)	6,03	(0,730)	4,76	(0,107)				
	6,09	(0,045)	6,25	(0,348)	5,47	(1,244)				
	6,40	(0,754)								

.../...

TABLEAU IX (suite)

SEL n°	MODELE de MATAGA ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de GALASSO ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de HAMMOND ΔE_{calc} (eV)	(f)	(*) ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
15	3,35	(0,136)	3,93	(0,266)	3,65	(0,217)	3,92	(-)	3,93	(8200)
	4,02	(0,274)	4,41	(0,236)	3,90	(0,018)				
	5,02	(0,239)	5,61	(0,550)	4,20	(0,001)	5,23	(-)		
	5,21	(0,610)	5,72	(0,010)	4,79	(0,035)				
	5,98	(0,016)			5,19	(0,089)				
					5,40	(1,340)	(d)		(c)	
16	3,18	(0,195)	3,80	(0,141)	3,03	(0,345)	3,69	(4170)	3,70	(4270)
	4,19	(0,024)	4,28	(0,069)	3,53	(1,126)	4,47	(2570)	4,49	(2630)
	5,16	(0,204)	5,44	(0,965)	4,14	(0,004)	5,37	(50100)	5,37	(50100)
	5,24	(1,108)	5,86	(0,370)	4,38	(0,246)				
	5,77	(0,507)	6,02	(0,478)	4,84	(0,462)				
	5,99	(0,001)	6,35	(0,073)	5,79	(0,207)				
	6,39	(0,621)	6,59	(0,703)						
	6,64	(0,018)					(e)		(b)	
17	2,93	(0,158)	3,55	(0,358)			2,95 3,10	(3160) (3160)	3,02	(-)
	3,46	(0,339)	3,60	(0,390)			3,44	(19600)	3,46	(-)
	3,63	(0,426)	4,54	(0,003)			3,62	(8910)	3,65	(-)
	5,09	(0,026)	5,12	(0,283)			4,77	(100000)		
	5,23	(0,976)	5,37	(2,006)			5,25	(15140)		
	5,76	(0,107)	5,42	(0,052)						
	5,92	(0,456)	5,55	(0,000)			(g)		(h)	

.../...

TABLEAU IX (fin)

SEL n°	MODELE de MATAGA ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de GALASSO ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de HAMMOND ΔE_{calc} (eV)	(f)	(*) ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
21	2,96	(0,225)	3,80	(0,222)			3,39	(5620)		
	3,25	(0,213)	4,09	(0,152)			3,87	(9120)		
	4,39	(0,081)	4,76	(0,670)			4,63	(15850)		
	4,51	(0,036)	5,03	(0,480)			4,93	(41700)		
	4,97	(0,617)	5,32	(0,241)						
	5,24	(0,795)	5,59	(0,416)						
	5,71	(0,031)	5,90	(0,460)						
	6,22	(0,211)	6,15	(0,040)				(i)		

(*) Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale :
(a) H_2O, KOSOWER et SKORCZ (*228*) ; (b) pH = 1, SPINNER (*229*) ; (c) EtOH, DENNILAULER (*225*) ; (d) composé N-ET, EtOH, TANIZAKI et KUBODERA (*230*) ; (e) H_2O, OSBORN et coll. (*231*) ; (f), EtOH acide, METZGER et coll. (*232*) ; (g) EtOH, ZANKER et coll. (*233*); (h) pH = 2,5 - 4, MILLICH et coll. (*234*) ; (i) MeOH acide, ACHESON et BOND (*235*) ; (j) $CHCl_3$, MASON (*236*).

2°) LE MODELE DE GALASSO et DE ALTI (*93*) :

Dans ce second modèle classique, on attribue à l'atome d'azote les paramètres de coeur d'un azote pyridinique, c'est-à-dire ne participant au systeme π que par un seul électron. Les spectres théoriques sont confrontés aux données expérimentales dans les tableaux IX et X.

En série hexagonale, et à l'exception des sels de N-méthyl acridinium et de N-méthyl phénanthridinium, la différence la plus importance entre la transition d'énergie minimale calculée et celle connue expérimentalement est de 0,19 eV ; mais l'accord s'arrête là car, pour les quatre méthyl- quinoléinium par exemple, les deux transitions suivantes et plus particulièrement la troisième (notée ^1B_b) sont prévues à trop courtes longueurs d'onde, la différence énergétique étant de l'ordre de 0,40 eV.

En série pentagonale, l'accord est plus satisfaisant, puisqu'on rend bien compte non seulement de la position de la seule bande observée dans le spectre du triméthyl-2,3,4 thiazolium mais encore de celles des trois premières transitions du diméthyl-2,3 benzothiazolium et du diméthyl-2,3 β-naphthothiazolium, ou même des quatre transitions situées au-delà de 210 nm dans le cas du diméthyl-2,3 benzosélénazolium, mais les forces oscillatrices correspondantes sont, par contre, très contestables.

De plus, et ceci tant en série pentagonale qu'en série hexagonale, cette paramétrisation nous conduit à des diagrammes électroniques inacceptables pour l'état fondamental : l'atome d'azote se voit déchargé de ses électrons π et acquiert une charge nette très positive (supérieure à 1'unité), tandis que les atomes de carbone situés en α se trouvent chargés négativement avec une charge nette d'environ - 0,300. GALASSO et DE ALTI (*93*) ont abouti à des résultats similaires. Nous verrons d'ailleurs que ce résultat déjà aberrant a priori, tout au moins en ce qui concerne l'atome de carbone en 2, est aussi en contradiction formelle avec de nombreuses données expérimentales. L'obtention de tels diagrammes était toutefois prévisible : en effet, diminuer (en valeur absolue) le terme de coeur W_μ de l'azote de 28,59 à 14,12 eV, tout en laissant inchangés les paramètres correspondant aux autres atomes, revient à diminuer considérablement l'électronégativité de cet atome, ce qui va en sens contraire de la réalité puisqu'un atome d'azote quaternaire est plus électronégatif qu'un atome d'azote pyridinique.

Signalons enfin que ni le modèle covalent de MATAGA ni celui de GALASSO et DE ALTI ne rend compte du degré de facilité de réduction polarographique de ces sels quaternaires.

TABLEAU X : Spectres d'absorption électronique de quelques sels quaternaires pentagonaux calculés selon les modèles de MATAGA (*65*) et de GALASSO et coll. (*93*).

SEL n°	MODELE de MATAGA ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de GALASSO ΔE_{calc} (eV)	(f)	(*) ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
24	3,70	(0,052)	4,41	(0,161)	4,42	(4950)		
	4,05	(0,337)	4,95	(0,212)	4,63	(6100)		
	4,99	(0,210)	5,69	(0,574)	5,70	(-)		
	5,90	(0,059)			(c)			
33	3,96	(0,292)	4,83	(0,268)	4,93	(6000)		
	5,51	(0,129)	5,73	(0,245)	(c)			
39	3,37	(0,054)	4,36	(0,223)	4,30	(-)		
	3,75	(0,323)	4,76	(0,278)	4,51	(6500)	4,51	(6500)
	4,88	(0,097)	5,58	(0,266)	5,21	(4700)	5,25	(9000)
	5,46	(0,149)	5,90	(0,118)				
	5,93	(0,092)			(k)		(l)	
40	2,32	(0,048)	3,64	(0,275)	3,39	(large)		
	3,49	(0,352)	4,01	(0,027)	3,92	(5700)		
	4,07	(0,046)	4,60	(0,616)	4,54	(9700)		
	4,24	(0,203)	5,15	(1,147)				
	4,59	(0,157)						
	5,34	(0,124)						
	5,63	(1,434)			(c)			
41	2,83	(0,220)	3,83	(0,105)	3,65	(2700)	3,70	(2000)
	3,50	(0,105)	4,15	(0,069)	3,81	(2400)		
	4,19	(0,222)	4,69	(0,969)			4,61	(16000)
	4,35	(0,154)	5,33	(0,322)				
	4,60	(0,037)	5,46	(0,604)	(c)		(m)	

.../...

TABLEAU X (fin)

SEL n°	MODELE de MATAGA ΔE_{calc} (eV)	(f)	MODELE de GALASSO ΔE_{calc} (eV)	(f)	(*) ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
42	2,86	(0,264)	3,88	(0,505)	3,78	(5000)		
	3,47	(0,060)	4,07	(0,073)	4,08	(6300)		
	4,23	(0,154)	4,72	(0,178)	4,73	(9750)		
	4,36	(0,105)	5,41	(0,992)				
	4,65	(0,125)						
	5,38	(0,272)						
	5,62	(1,100)			(n)			
57	3,38	(0,072)	4,11	(0,324)	4,15	(3700)	4,13	(3750)
	3,76	(0,299)	4,65	(0,102)	4,46	(5200)	4,47	(5500)
	4,86	(0,100)	5,29	(0,397)	5,10	(7700)	5,13	(8950)
	5,14	(0,205)	5,69	(0,152)	5,65	(11300)		
					(o)		(p)	

(*) Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale (pour les lettres "a" à "j", voir en pied du tableau X) :

(k) MeOH, METZGER et coll. (*237*) ; (l) MeOH, DENNILAULER (*225*) ; (m) EtOH, KIPRIANOV et ROZUM (*238*) ; (n) acide acétique, METZGER et coll. (*239*) ; (o) EtOH, GUGLIELMETTI et coll. (*240*) ; (p) EtOH, MARONI-BARNAUD et coll. (*241*).

3°) LE MODELE DE HAMMOND (*78*) :

Le programme de HAMMOND présente, outre les caractéristiques déjà mentionnées au paragraphe B-2 du premier chapitre, la particularité d'inclure toutes les intégrales de résonance $\beta_{\mu\nu}$ entre atomes non liés, comme l'avait proposé RASCH (*226*). Ces intégrales sont évaluées par une formule dérivée de celle de WOLFSBERG et HELMHOLTZ (*227*) :

$$\beta_{\mu\nu} = 0{,}56 \; \frac{W_\mu + W_\nu}{1 + S_{\mu\nu}} \; S_{\mu\nu} \qquad (39)$$

Dans notre première série d'essais, nous avons voulu tester, dans le cas du diméthyl-1,2 quinoléinium, l'influence de l'inclusion de la polarisation du coeur σ selon le modèle de WILMSHURST (*113*) et du procédé VESCF (cf. Tableau XI).

TABLEAU XI : Spectre d'absorption du diméthyl-1,2 quinoléinium calculé à partir du programme de HAMMOND :

H1) inclusion de la polarisation σ uniquement
H2) inclusion du procédé VESCF uniquement
H3) inclusion de la polarisation σ et du procédé VESCF

(H1)		(H2)		(H3)			
ΔE_{calc} (eV)	(f)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
4,01	(0,345)	3,85	(0,282)	3,93	(0,337)	3,88	(10250)
4,70	(0,161)	4,41	(0,195)	4,54	(0,183)	3,92	(-)
5,70	(1,013)	5,16	(0,662)	5,40	(0,774)	5,17	(35000)
5,95	(0,328)	5,62	(0,496)	5,79	(0,389)		
		5,80	(0,582)	5,99	(0,653)	(*232*)	

La seule inclusion de la polarisation du coeur σ conduit à une assez bonne estimation de la première transition (^1L_a) mais attribue aux deux transitions suivantes (^1L_b et ^1B_b) une longueur d'onde bien trop petite. Le procédé VESCF, au contraire, décale vers le rouge toutes les bandes de forte absorption. L'inclusion simultanée des deux modèles entraîne une pondération des effets.

Malheureusement, les diagrammes électroniques obtenus pour l'état fondamental présentent les mêmes caractéristiques que ceux auxquels conduit le modèle de GALASSO et De ALTI : azote considérablement déchargé de ses électrons π, atomes de carbone en α et γ de l'azote chargés négativement. En fait, l'emploi de la formule (39) conduit à des intégrales d'échange du type β_{N-X} bien trop élevées. Nous les avons arbitrairement divisées par trois, en laissant toutes les autres inchangées puisque leurs valeurs étaient proches de celles utilisées couramment. Ceci a eu pour effet de rendre les diagrammes de charge plus cohérents. Les énergies de transitions théoriques alors obtenues pour neuf sels hexagonaux sont regroupées dans le Tableau IX. Ces résultats sont extrêmement décevants puisque seul pratiquement le spectre du méthyl-1 quinoléinium est assez bien décrit. Dans l'ensemble, en effet, toutes les transitions sont prévues à une longueur d'onde beaucoup trop courte et ceci tout particulièrement dans le cas des sels de pyridinium.

Les échecs rencontrés dans l'emploi des trois modèles de paramétrisation précédemment décrits justifient la grande circonspection qui est toujours nécessaire pour conclure à la validité d'un modèle. Il est non seulement indispensable de le tester sur un grand nombre de composés différents, mais de plus, il faut se garder de n'avoir comme critère de décision qu'un seul type de résultats théoriques (par exemple les spectres d'absorption électronique) : on risque, en effet, de ne pas s'apercevoir que d'autres conséquences du modèle, comme les diagrammes de charges à l'état fondamental, en remettent entièrement en cause la validité.

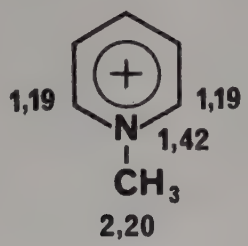
Le modèle des charges de coeur fractionnaires proposé par NISHIMOTO et ses collaborateurs (*73*) sera donc testé sur une centaine de sels quaternaires et en prenant en considération le plus grand nombre de résultats expérimentaux disponibles.

Dans la suite de cet exposé, un chapitre est consacré aux hétérocycloammoniums de structure hexagonale et le suivant aux sels pentagonaux. Il aurait été naturellement séduisant de faire une étude unitaire globale de tous ces composés, mais d'une part, les données expérimentales sont très fragmentaires et d'autre part, le comportement physico-chimique d'un sel dépend profondément de son groupe de symétrie. Aussi avons-nous préféré ces deux chapitres successifs qui nous permettrons de mieux cerner les substrats et leurs comportements.

CHAPITRE II

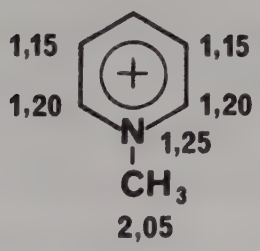
SELS QUATERNAIRES A STRUCTURE HEXAGONALE

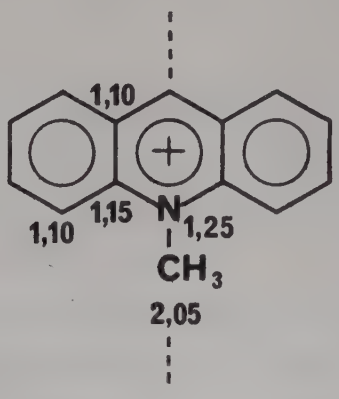
Pour la série des vingt-et-un hétérocycloammoniums hexagonaux, nous nous sommes fixé deux modèles de répartition de la charge formelle. Le premier est établi en utilisant la formule (*32*) due à DEWAR et MORITA (*32*) ; dans cette formule, le facteur de proportionnalité K, ajusté sur les spectres d'absorption du méthyl-1 pyridinium et du N-méthyl acridinium, est égal à 6.10^{-3}. La distribution des charges de coeur est alors la suivante :



MODELE (I)

Le second modèle propose deux distributions de charges de coeur empiriquement choisies selon que les atomes de carbone situés en α de l'azote sont secondaires ou tertiaires :





MODELE (II)

A partir de ce second modèle, nous avons voulu tester l'influence d'une perturbation affectant aussi les atomes de carbone situés en β de l'azote.

Les valeurs numériques des intégrales monocentriques W_μ et $\gamma_{\mu\mu}$ utilisées dans ces deux modèles sont regroupées dans le Tableau XII.

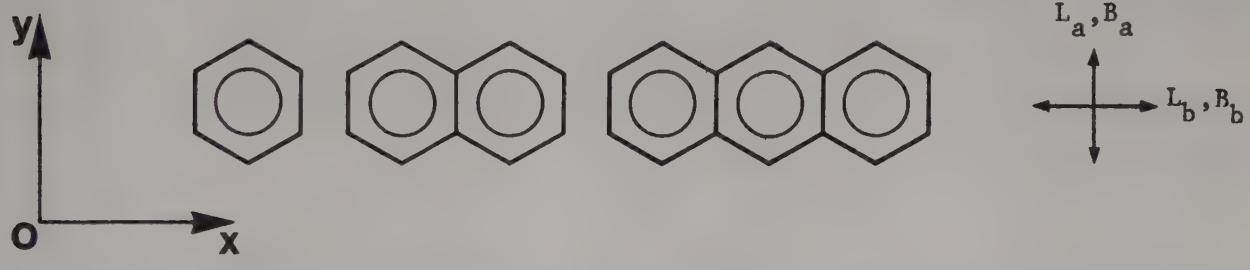
TABLEAU XII : Paramétrisation des modèles (I) et (II) dans la méthode P.P.P.

MODELE	ATOME	CC_μ	$-W_\mu$ (eV)	$\gamma_{\mu\mu}$ (eV)
(I)	N	1,42	19,92	14,14
	C	1,19	13,47	11,43
	CH_3	2,20	27,44	12,00
(II)	N	1,25	17,54	13,41
		1,10	12,36	11,29
	C	1,15	12,96	11,37
		1,20	13,58	11,44
	CH_3	2,05	26,03	11,76

A - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ELECTRONIQUE :

Parmi les données expérimentales relatives à un spectre d'absorption électronique, la détermination de la direction du moment de transition associée à chaque bande est d'une importance capitale pour tester la validité d'un calcul théorique de spectre, et ceci tout particulièrement dans le cas de molécules complexes. Cette direction du moment de transition, appelée aussi polarisation de la transition, est obtenue expérimentalement par différentes méthodes : dichroïsme circulaire (*242*), spectroscopie de fluorescence polarisée (*243*), spectroscopie d'absorption polarisée (*244*),...

Dans le cas des polyacènes linéaires, PLATT (*245, 246*) conclut, à partir des résultats théoriques obtenus avec le modèle dit "de l'électron libre (Free Electron Model)" que la polarisation selon l'axe court (Oy) est responsable des bandes L_a et B_a et que les transitions L_b et B_b sont polarisées dans la direction du grand axe de la molécule (Ox) :



Des assignations empiriques de polarisation basées sur les effets de substituants (*247*), les résultats des mesures de spectres polarisés en phase cristalline (*248*) et les conclusions de la théorie des orbitales moléculaires (*249*) ont confirmé les assignations faites par PLATT.

CLAR (*250*) a classé les bandes d'absorption des hydrocarbures aromatiques en fonction des caractéristiques spectrales observées et tout particulièrement en fonction de leur intensité. Il existe trois types de bandes désignées par les symboles α, p et β. Les bandes α sont très faibles ($\varepsilon_{max} = 10^2 - 10^3$, $f = 10^{-3} - 10^{-2}$), les bandes p modérément intenses ($\varepsilon_{max} = 10^4$, $f \simeq 10^{-1}$) et les bandes de type β très intenses ($\varepsilon_{max} \simeq 10^5$, $f \simeq 1$). Dans le spectre d'un hydrocarbure aromatique, quatre transitions singulet-singulet apparaissent généralement. Celle de plus grande longueur d'onde est soit de type α soit du type p. Dans les spectres du benzène et du naphthalène, la transition de plus faible énergie est du type α, la seconde du type p. Au contraire, dans les spectres de l'anthracène et des polyacènes de rang supérieur, la première bande est une bande p, et la transition α est masquée sous cette dernière. Dans la région des plus courtes longueurs d'onde (≃ 200 - 230 nm),

deux bandes de forte intensité apparaissent, désignées par les symboles β et β'.

MOMICCHIOLI (*249*), entre autres, a montré que, si l'indice n est attaché à la plus haute orbitale moléculaire occupée, les états excités résultant de l'interaction des configuration $\phi_{n,\ n+2}$ et $\phi_{n-1,\ n+1}$ sont de caractère α ou β. Les états p et β' sont obtenus par l'interaction des configurations $\phi_{n,\ n+1}$ et $\phi_{n-1,\ n+2}$. Les bandes désignées par CLAR α, p, β et β' correspondent donc respectivement aux bandes ^1L_b, ^1L_a, ^1B_b et ^1B_a dans la notation de PLATT.

ZANKER (*251*) puis JAFFE et ORCHIN (*252*) ont mis en évidence la similitude des spectres d'absorption des hétérocycles azotés et de ceux des hydrocarbures aromatiques correspondants. Le remplacement du groupe $\diagdown\overset{\diagup\!\!\diagup}{C}\!-\!H$ par le groupe $\diagdown N\!\diagup\!\!\diagup$ entraîne les changements caractéristiques suivants :

- l'intensité de la bande ^1L_b est considérablement augmentée mais son énergie d'excitation reste sensiblement identique.

- les transitions de type ^1L_a sont pratiquement inchangées tant en énergie qu'en intensité.

La protonation ou la quaternisation d'une azine a pour effet essentiel de déplacer vers le rouge la transition ^1L_a tout en faisant diminuer son coefficient d'extinction (*73*).

Les énergies de transition singulet-singulet calculées, les forces oscillatrices, les moments de transition ainsi que les angles de polarisation par rapport aux axes de référence sont regroupés avec les données expérimentales dans le Tableau XIII.

Dans le cas des onze méthyl-pyridiniums, la littérature, c'est-à-dire essentiellement les travaux de KOSOWER et SKORCZ (*228*), ne donne que la longueur d'onde de la première transition, soit celle de symétrie ^1L_b. L'accord entre spectres expérimentaux et théoriques est excellent, la différence énergétique maximale étant inférieure à 0,08 eV (cf. Figure 3). On vérifie que toute introduction d'un groupement méthyle supplémentaire au méthyl-1 pyridinium entraîne un déplacement bathochrome de la première transition. Ce déplacement est plus accentué dans le cas d'une substitution sur un carbone situé en α ou β de l'azote qu'en position γ, en parfait accord avec la direction de polarisation (Ox) de la transition considérée (*247*).

TABLEAU XIII : Spectres d'absorption électronique des vingt-et-un sels quaternaires hexagonaux (méthode P.P.P.).

SEL n°	MODELE (I)			MODELE (II)			ΔE_{exp} (eV) (ε)	ΔE_{exp} (eV) (ε)
	ΔE_{calc} (eV) (f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{calc} (eV) (f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)		
1	4,85 (0,105)	0,498	Ox	4,77 (0,005)	0,107	Ox	4,78 (4350)	4,79 (4470)
	5,69 (0,099)	0,446	Oy	5,67 (0,216)	0,660	Oy		5,96 (3240)
	6,89 (0,891)	1,215	Ox	6,68 (0,941)	1,269	Ox	(a)	(b)
2	4,65 (0,169)	0,644	- 2°	4,65 (0,028)	0,260	17°	4,67 (6150)	4,66 (4300)
	5,65 (0,034)	0,262	77°	5,56 (0,095)	0,441	44°		
	6,42 (0,613)	1,044	- 45°	6,21 (0,901)	1,288	- 43°		
	6,82 (0,873)	1,210	- 119°	6,48 (0,600)	1,029	60°	(a)	(c)
3	4,69 (0,121)	0,542	164°	4,64 (0,018)	0,211	- 42°	4,66 (4690)	
	5,42 (0,062)	0,362	118°	5,51 (0,125)	0,510	130°		
	6,41 (0,892)	1,262	- 135°	6,18 (0,897)	1,288	51°		
	6,68 (0,311)	0,730	154°	6,51 (0,481)	0,919	- 43°		
				6,89 (0,341)	0,752	164°	(a)	
4	4,85 (0,063)	0,385	Ox'	4,71 (0,001)	0,020	Ox	4,73 (3270) 4,86 (4350)	4,77 (3300)
	5,20 (0,260)	0,756	Oy'	5,36 (0,343)	0,855	Oy		
	6,45 (0,687)	1,103	Ox	6,46 (0,767)	1,165	Ox		
	6,73 (0,528)	0,947	Oy'	6,68 (0,006)	0,102	Oy'	(a)	(c)

.../...

TABLEAU XIII (suite)

SEL n°	MODELE (I) ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	MODELE (II) ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
5	4,53	(0,183)	0,680	- 12°	4,56	(0,042)	0,324	- 10°	4,57	(4930)		
	5,40	(0,025)	0,232	128°	5,44	(0,012)	0,162	121°				
	6,34	(0,750)	1,162	76°	6,05	(0,718)	1,164	12°				
	6,42	(0,594)	1,028	179°	6,13	(0,865)	1,270	- 81°				
	6,97	(0,066)	0,328	41°	6,95	(0,201)	0,575	174°	(a)			
6	4,68	(0,128)	0,559	- 5°	4,64	(0,009)	0,152	30°	4,64	(4970)		
									4,74	(4870)		
	5,23	(0,209)	0,676	0y	5,37	(0,216)	0,678	78°				
	6,21	(0,603)	1,054	- 34°	6,00	(0,765)	1,207	- 35°				
	6,48	(0,642)	1,064	- 124°	6,39	(0,698)	1,116	- 116°				
					6,69	(0,168)	0,536	158°	(a)			
7	4,53	(0,174)	0,662	8°	4,55	(0,049)	0,350	33°	4,56	(4560)		
	5,42	(0,035)	0,273	45°	5,42	(0,134)	0,532	9°				
	6,14	(0,747)	1,179	- 51°	6,12	(1,066)	1,411	128°				
	6,66	(0,447)	0,875	18°	6,45	(0,286)	0,712	46°				
	6,91	(0,333)	0,742	93°	6,52	(0,332)	0,763	39°	(a)			
8	4,50	(0,224)	0,754	0x	4,58	(0,056)	0,372	0x	4,55	(8120)		
	5,61	(0,002)	0,059	0y	5,50	(0,009)	0,136	0y				
	6,38	(0,578)	1,017	0y'	6,03	(0,763)	1,202	0x				
	6,53	(0,623)	1,044	0x	6,29	(0,942)	1,308	0y'				
	6,81	(0,510)	0,926	0y'	6,69	(0,111)	0,435	0y'	(a)			

.../...

TABLEAU XIII (suite)

SEL n°	MODELE (I)				MODELE (II)					
	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{exp} (eV) (ε)	ΔE_{exp} (eV) (ε)
9	4,61	(0,117)	0,539	Ox	4,58	(0,017)	0,205	Ox	4,58 (5250)	
	5,20	(0,063)	0,373	Oy	5,40	(0,052)	0,332	Oy		
	6,22	(0,753)	1,176	Ox'	6,08	(0,881)	1,286	Ox		
	6,29	(0,508)	0,961	Oy	6,17	(0,863)	1,265	Oy'		
					6,52	(0,029)	0,224	Oy	(a)	
10	4,56	(0,181)	0,674	Ox	4,59	(0,031)	0,278	Ox	4,55 (7130)	
	5,25	(0,167)	0,603	Oy	5,36	(0,118)	0,501	Oy		
	6,15	(0,610)	1,065	Oy'	5,96	(0,810)	1,246	Ox		
	6,27	(0,645)	1,085	Ox	6,12	(0,797)	1,220	Oy'		
	6,84	(0,256)	0,653	Oy	6,51	(0,243)	0,653	Oy		
					6,85	(0,014)	0,154	Ox'	(a)	
11	4,43	(0,193)	0,705	Ox	4,45	(0,043)	0,332	Ox	4,35 (7300) 4,40 (7180)	
	4,98	(0,104)	0,488	Oy	5,14	(0,042)	0,304	Oy		
	5,98	(0,775)	1,216	Oy'	5,88	(1,001)	1,394	Ox		
	6,05	(0,788)	1,220	Ox	5,95	(0,954)	1,354	Oy'		
	6,83	(0,193)	0,568	Oy	6,36	(0,167)	0,548	Oy		
	6,95	(0,073)	0,346	Oy	6,70	(0,017)	0,168	Ox	(a)	

.../...

TABLEAU XIII (suite)

SEL n°	MODELE (I)				MODELE (II)							
	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
12	3,47	(0,136)	0,669	115°	3,86	(0,163)	0,694	97°	3,90	(-)	3,92	(7760)
	4,11	(0,065)	0,426	5°	4,11	(0,006)	0,128	27°			4,02	(7080)
	5,25	(1,044)	1,508	4°	5,39	(1,186)	1,585	- 3°	5,21	(-)	5,23	(36300)
	5,59	(0,149)	0,552	- 142°	5,67	(0,256)	0,718	- 147°				
	6,03	(0,029)	0,233	- 21°	5,99	(0,104)	0,445	- 33°				
	6,39	(0,341)	0,781	- 2°	6,00	(0,164)	0,559	- 1°				
	6,56	(0,753)	1,145	- 66°	6,40	(0,790)	1,187	- 102°	(d)		(e)	
13	3,55	(0,144)	0,681	118°	3,92	(0,158)	0,678	94°	3,87	(-)	3,88	(10250)
	4,07	(0,110)	0,556	1°	4,08	(0,020)	0,236	- 6°			3,92	(épaul.)
	5,17	(0,998)	1,485	2°	5,29	(1,265)	1,653	- 2°	5,13	(-)	5,17	(35000)
	5,63	(0,166)	0,581	31°	5,64	(0,030)	0,246	- 99°				
	5,95	(0,051)	0,312	- 73°	5,93	(0,414)	0,894	- 7°				
	6,27	(0,116)	0,460	38°	6,00	(0,055)	0,323	- 111°				
	6,43	(0,637)	1,064	- 23°	6,35	(0,809)	1,206	- 104°	(d)		(f)	
14	3,43	(0,154)	0,716	118°	3,81	(0,169)	0,713	103°				
	4,09	(0,057)	0,399	4°	4,09	(0,009)	0,156	52°				
	5,14	(0,613)	1,167	- 3°	5,29	(0,975)	1,452	- 4°				
	5,38	(0,663)	1,187	- 159°	5,62	(0,569)	1,075	- 161°				
	5,97	(0,005)	0,096	- 46°	5,86	(0,107)	0,457	14°				
	6,26	(0,404)	0,859	19°	6,00	(0,091)	0,416	- 14°				
	6,43	(0,530)	0,970	- 52°	6,30	(0,569)	1,015	62°				

.../...

SEL n°	MODELE (I)				MODELE (II)							
	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
15	3,56	(0,159)	0,715	111°	3,90	(0,202)	0,769	93°	3,92	(-)	3,93	(8200)
	4,16	(0,053)	0,380	13°	4,14	(0,005)	0,119	87°				
	5,17	(0,523)	1,075	- 147°	5,38	(0,454)	0,981	- 151°	5,23	(-)		
	5,30	(0,754)	1,275	- 6°	5,44	(1,027)	1,468	- 8°				
	6,00	(0,097)	0,431	- 12°	5,93	(0,175)	0,580	- 20°				
	6,26	(0,372)	0,824	- 28°	5,97	(0,046)	0,296	- 16°				
	6,52	(0,836)	1,210	- 100°	6,37	(0,675)	1,100	- 100°		(d)		(c)
16	3,41	(0,141)	0,688	- 125	3,62	(0,112)	0,594	- 110°	3,69	(4170)	3,70	(4270)
	4,12	(0,000)	0,030	144°	4,03	(0,004)	0,109	- 34°	4,47	(2570)	4,49	(2630)
	5,27	(1,288)	1,671	- 16°	5,25	(1,457)	1,780	173°	5,37	(50100)	5,37	(50000)
	5,43	(0,024)	0,225	145°	5,63	(0,069)	0,373	- 100°				
	5,79	(0,465)	0,958	- 151°	5,89	(0,260)	0,711	- 164°				
	6,36	(0,142)	0,505	53°	6,16	(0,0251)	0,216	106°				
	6,41	(0,594)	1,029	81°						(e)		(b)
17	3,05	(0,203)	0,872	Oy	3,25	(0,305)	1,035	Oy'	3,10	(3160)	3,02	(-)
	3,64	(0,355)	1,055	Ox	3,82	(0,038)	0,336	Ox	3,44	(19600)	3,46	(-)
	3,87	(0,024)	0,269	Ox'	4,09	(0,096)	0,518	Ox				
	4,99	(1,832)	2,049	Ox'	4,96	(2,251)	2,277	Ox	4,77	(100000)		
	5,17	(0,000)	0,024	Oy'	5,31	(0,051)	0,330	Ox	5,25	(15140)		
	5,61	(0,146)	0,545	Ox'	5,32	(0,004)	0,088	Oy				
	5,77	(0,180)	0,596	Oy	5,80	(0,003)	0,082	Oy'				
	6,00	(0,099)	0,435	Oy'	5,94	(0,076)	0,383	Oy	5,90	(16000)		
	6,46	(0,362)	0,800	Oy'	6,35	(0,387)	0,834	Oy				
	6,66	(0,244)	0,647	Ox'						(g)		(h)

TABLEAU XIII (suite)

SEL n°	MODELE (I)				MODELE (II)					
	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
18	2,52	(0,135)	0,782	- 64°	2,88	(0,173)	0,830	- 82°		
	3,65	(0,019)	0,246	- 163°	3,79	(0,000)	0,022	- 21°		
	4,15	(0,007)	0,138	- 64°	4,32	(0,004)	0,096	- 61°		
	4,52	(1,721)	2,085	- 176°	4,76	(1,615)	1,969	172°		
	4,83	(0,231)	0,739	- 124°	4,87	(0,638)	1,222	34°		
	5,29	(0,116)	0,501	Ox'	5,41	(0,214)	0,672	13°		
	5,76	(0,139)	0,524	178°	5,67	(0,057)	0,338	- 70°		
	5,94	(0,733)	1,187	96°	6,04	(0,351)	0,815	- 97°		
	6,19	(0,436)	0,898	165°	6,23	(0,215)	0,628	- 29°		
	6,32	(0,240)	0,659	- 168°	6,39	(0,357)	0,799	- 111°		
19	3,12	(0,337)	1,111	- 26°	3,52	(0,215)	0,836	- 30°	3,29	(10000)
									3,35	(9120)
	3,63	(0,035)	0,331	- 104°	3,83	(0,107)	0,566	129°	3,84	(5620)
	4,35	(0,235)	0,785	- 145°	4,54	(0,377)	0,974	- 149°		
	4,72	(0,435)	1,026	137°	4,78	(0,735)	1,325	- 37°	4,36	(25100)
	4,87	(0,277)	0,806	- 159°	5,03	(0,098)	0,472	- 126°		
	5,43	(0,903)	1,379	- 32°	5,46	(0,474)	0,996	- 22°	>5,20	(40000)
	5,66	(0,154)	0,558	- 66°	5,68	(0,336)	0,822	- 51°		
	6,00	(0,075)	0,377	- 141°	5,99	(0,133)	0,504	9°		
	6,22	(0,426)	0,885	112°	6,15	(0,535)	0,998	100°		
	6,39	(0,868)	1,245	54°						(j)

.../...

TABLEAU XIII (fin)

SEL n°	MODELE (I)				MODELE (II)				ΔE_{exp} (eV) (ε)	ΔE_{exp} (eV) (ε)
	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} (*)		
20	3,16	(0,163)	0,769	- 126°	3,46	(0,146)	0,694	54°	3,32	(5370)
	3,64	(0,026)	0,287	170°	3,85	(0,084)	0,498	26°	3,80	(5100)
	4,42	(0,928)	1,548	- 178°	4,63	(0,878)	1,473	174°	4,34	(28200)
	4,59	(0,222)	0,743	57°	4,70	(0,306)	0,862	50°	4,51	(25100)
	4,95	(0,099)	0,479	- 12°	5,12	(0,089)	0,445	89°		
	5,43	(0,147)	0,557	- 128°	5,52	(0,083)	0,415	83°		
	5,59	(0,903)	1,359	- 129°	5,57	(0,890)	1,351	- 136°	5,30	(51000)
	5,93	(0,013)	0,158	168°	5,91	(0,093)	0,423	- 116°		
	6,11	(0,592)	1,052	- 81°	6,14	(0,514)	0,978	- 100°		
	6,39	(0,598)	1,034	138°	6,33	(0,682)	1,110	- 43°	(j)	
21	3,18	(0,143)	0,718	17°	3,57	(0,090)	0,536	43°	3,39	(5620)
	3,51	(0,295)	0,980	- 46°	3,82	(0,394)	1,086	- 36°	3,87	(9120)
	4,53	(0,039)	0,313	- 62°	4,67	(0,063)	0,394	179°	4,63	(15800)
	4,66	(0,023)	0,235	159°	4,89	(0,418)	0,988	153°		
	5,01	(1,062)	1,556	153°	5,27	(0,765)	1,288	- 21°	4,93	(41700)
	5,27	(0,572)	1,113	83°	5,34	(0,704)	1,228	- 95°		
	5,70	(0,056)	0,375	- 13°	5,70	(0,030)	0,243	Ox'		
	6,11	(0,129)	0,491	- 6°	6,01	(0,037)	0,264	- 178°		
	6,46	(0,768)	1,165	- 65°	6,35	(0,578)	1,020	158°		
	6,51	(0,870)	1,235	- 151°					(i)	

(*) Le repérage de l'angle de polarisation des transitions ainsi que les références correspondant aux lettres entre parenthèses sont donnés au bas du tableau IX.

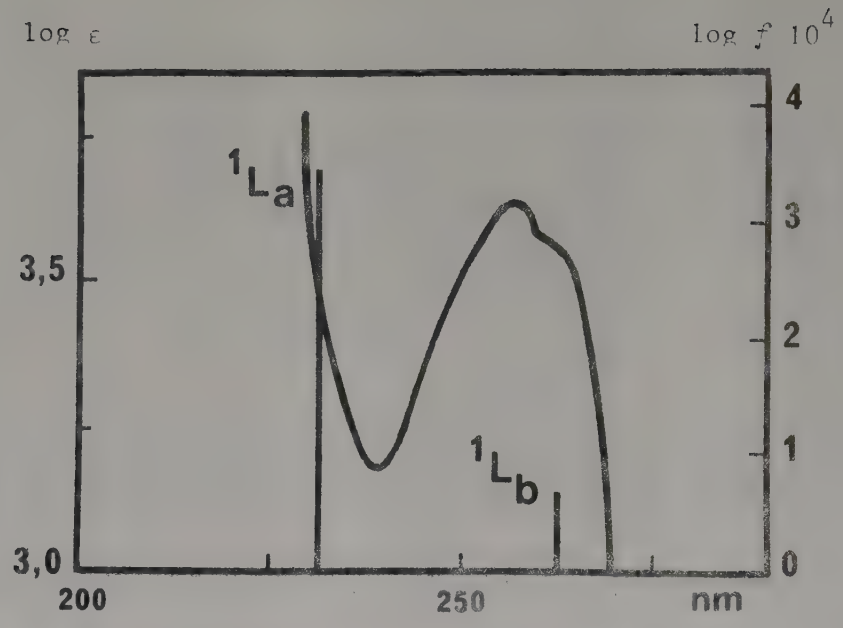


Figure 3 : Spectre d'absorption électronique du tosylate de diméthyl-1,4 pyridinium (225) et transitions théoriques obtenues par la méthode P.P.P. (modèle II).

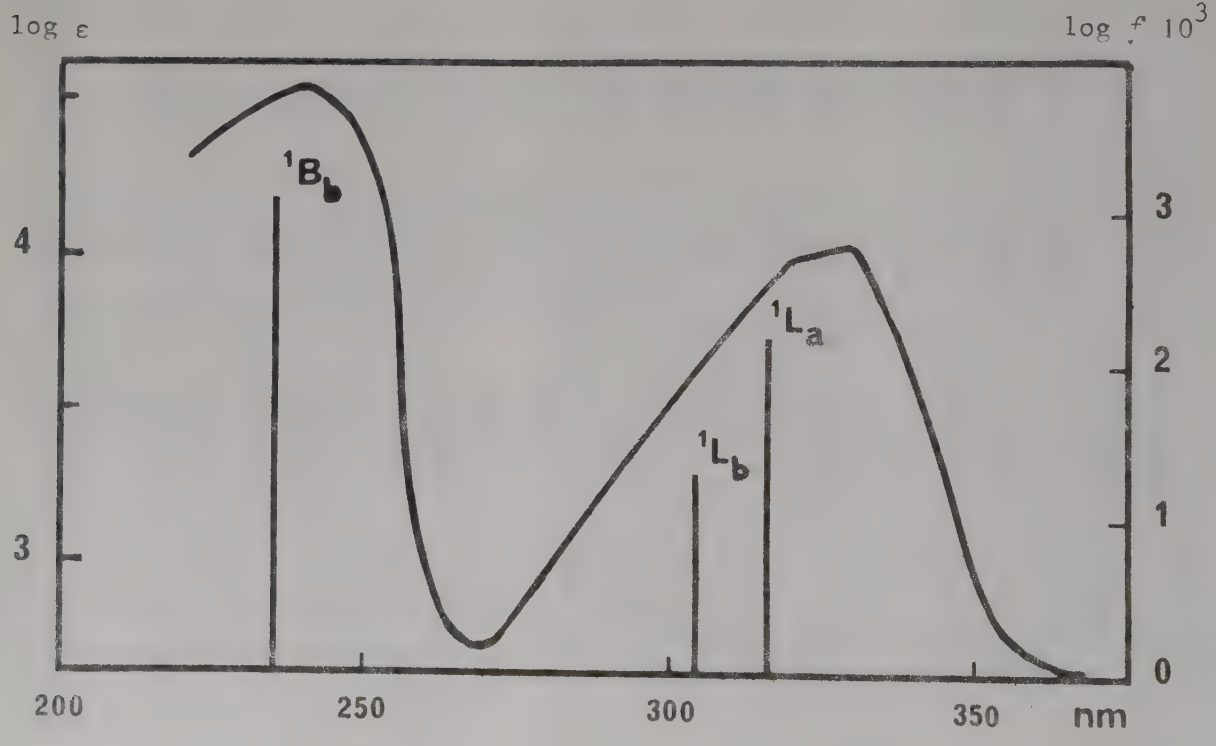


Figure 4 : Spectre d'absorption électronique du tosylate de diméthyl-1,2 quinoléinium (225) et transitions théoriques obtenues par la méthode P.P.P. (modèle II).

TANIZAKI et KUBODERA (*230*) ont déterminé par dichroïsme circulaire la polarisation des bandes d'absorption des spectres des trois composés suivants méthyl-1 quinoléinium, diméthyl-1,2 quinoléinium et diméthyl-1,4 quinoléinium. Selon ces auteurs, la composante la plus intense de la première bande devrait correspondre à la transition ^1L_b. La transition ^1L_a, cachée par la transition ^1L_b de plus fort coefficient d'extinction, apparaîtrait sous forme d'un épaulement du côté des plus courtes longueurs d'onde, et sa direction de polarisation reste mal définie. La bande notée ^1B_b, de très forte absorption, se situe vers 240 nm. TANIZAKI et KUBODERA estiment leurs résultats en excellent accord avec ceux obtenus par ZIMMERMANN et JOOP (*244*) dont l'étude spectroscopique a notamment porté sur l'ion quinoléinium. Une différence apparaît pourtant dans le fait que pour l'azine protonée, la transition ^1L_a se situerait à plus grande longueur d'onde que la transition ^1L_b.

Quel que soit le modèle choisi pour la répartition de la charge formelle, nos résultats sont en accord avec l'attribution faite par ZIMMERMANN et JOOP, la transition ^1L_a précédant dans chaque cas celle polarisée selon le grand axe (cf. Figure 4). Notons que si la paramétrisation (I) situe cette première transition à une longueur d'onde bien trop courte, le modèle empirique (II) prévoit, par contre, d'une manière très satisfaisante, la position de cette bande.

La même inversion dans les positions respectives des deux premières transitions, par rapport au cas du naphthalène, est prévue théoriquement dans le cas du N-méthyl isoquinoléinium, ce que confirment encore une fois les données de ZIMMERMANN et JOOP (*244*). Pour ce composé, l'attribution expérimentale n'offre d'ailleurs pas de difficulté dans la mesure où les deux bandes ^1L_a et ^1L_b sont nettement séparées. Toutefois, les paramétrisations (I) et (II), situent la transition ^1L_b à une longueur d'onde trop élevée, respectivement à 4,03 eV (I) et 4,12 eV (II) contre 4,47 eV expérimentalement. NISHIMOTO et coll. (*73*), à partir de leur modèle empirique qui n'affectait que les charges de coeur des atomes d'azote et de carbone situés en α de celui-ci, avaient rencontré le même désaccord dans le calcul du spectre de l'isoquinoléine protonée : l'erreur sur la position de la transition ^1L_b atteignait 0,44 eV.

L'analyse récente du spectre de la molécule neutre d'acridine par dichroïsme circulaire effectuée par INOUE et coll. (*253*) permet d'attribuer sans ambiguité les directions de quatre des bandes d'absorption. La première transition située à 390 nm (3,18 eV) est polarisée selon l'axe court (Oy) ; il en est

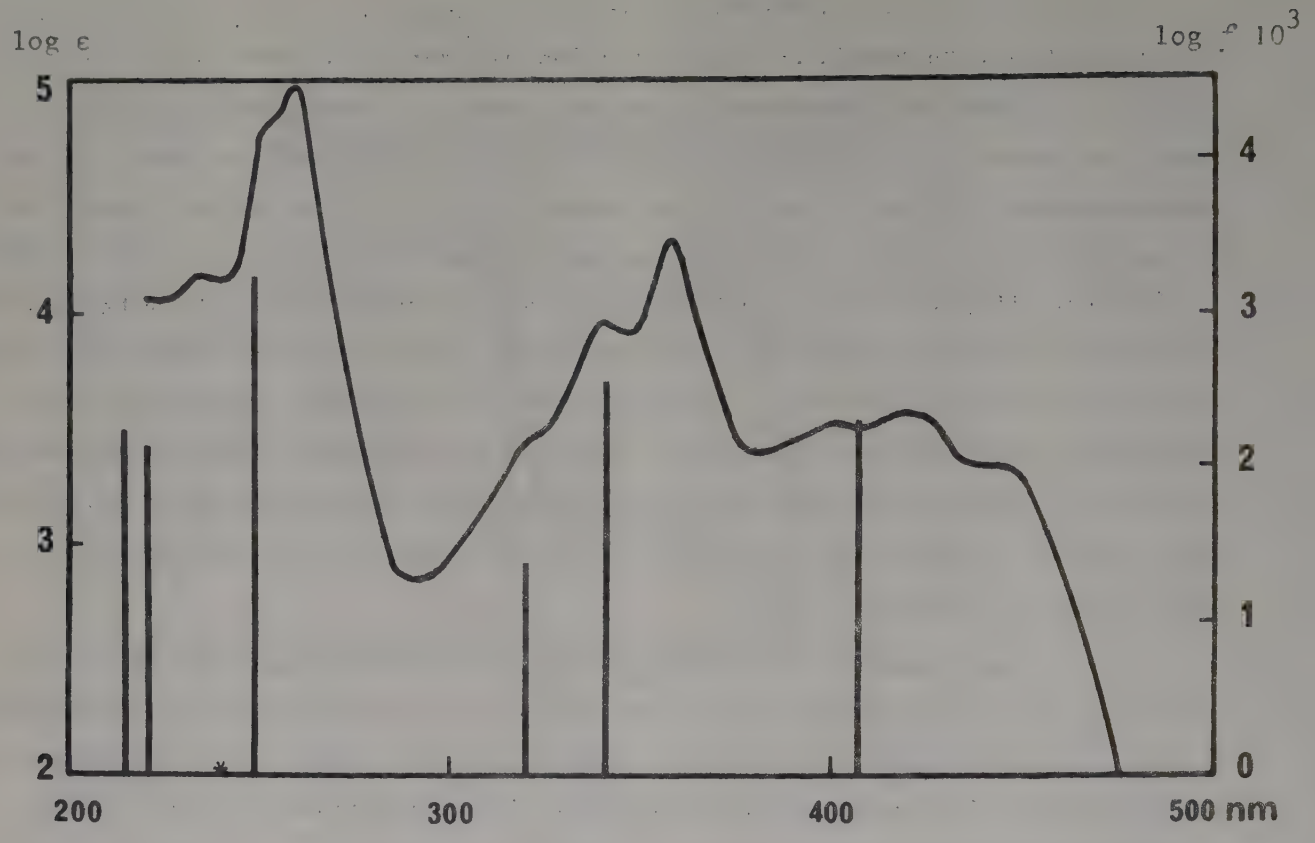


Figure 5 : Spectre d'absorption électronique du bromure de N-méthyl acridinium (*233*) et transitions calculées par la méthode P.P.P.(modèle I).

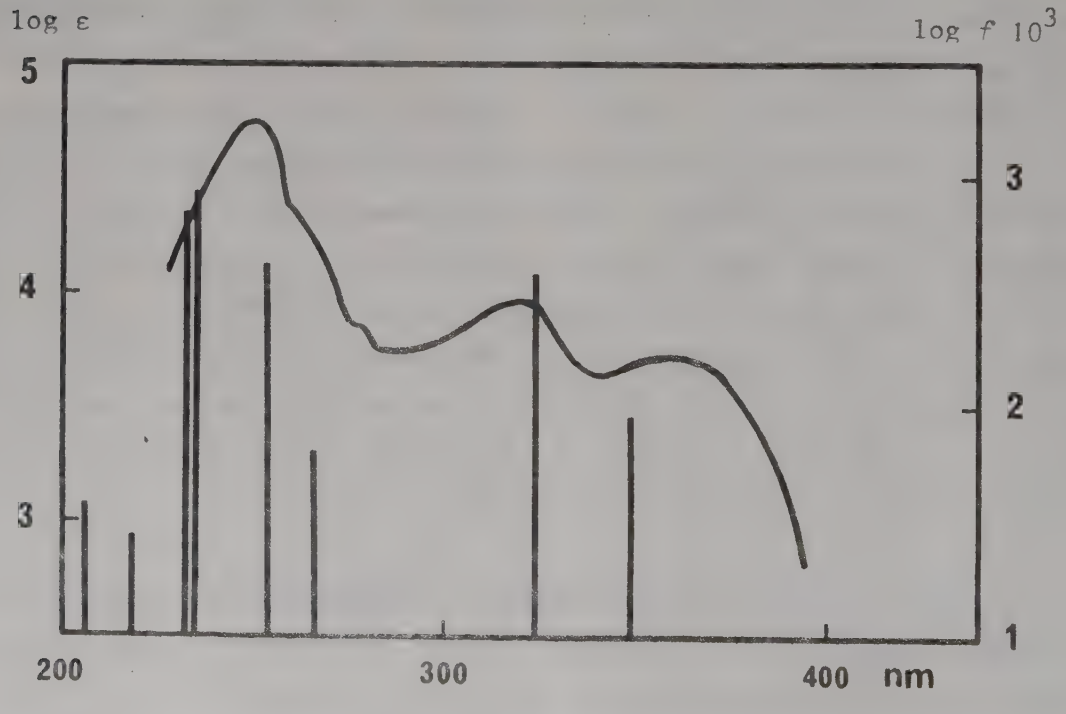


Figure 6 : Spectre d'absorption électronique de l'iodure de N-méthyl phénanthridinium (*235*) et transitions calculées par la méthode P.P.P. (modèle II).

de même de la bande centrée à 220 nm (5,64 eV) qui serait composée de plusieurs transitions parallèles. La transition située à 356 nm (3,48 eV) et celle de très forte absorption à 254 nm (4,88 eV) sont au contraire polarisées selon l'axe Ox. Nos résultats théoriques concernant le N-méthyl acridinium sont en excellent accord avec ces données expérimentales, et ceci quel que soit le modèle de paramétrisation considéré (cf. Figure 5).

Le N-méthyl benzo[g]quinoléinium absorberait d'après nos calculs à une longueur d'onde bien plus élevée que ses deux isomères angulaires, mais il n'existe à notre connaissance aucun spectre expérimental de ce composé pour étayer ce résultat. Toutefois, ce phénomène est effectivement observé dans les cas des naphthothiazoles et naphthoxazoles (*138, 254*) et des sels quaternaires correspondants (*225, 255*). La première transition du N-méthyl benzoquinoléinium serait, comme dans le cas du N-méthyl acridinium, polarisée suivant l'axe court de la molécule.

Le calcul confirme, par ailleurs, la similitude des spectres des deux N-méthyl benzoquinoléinium angulaires et du N-méthyl phénanthridinium (cf. Figure 6), tout au moins en ce qui concerne les longueurs d'onde d'absorption.

En fin de compte, le choix du modèle empirique (II) n'entraîne jamais de modification fondamentale dans la polarisation théorique des transitions par rapport à celles prévues par le modèle (I). L'angle du moment de transition varie tout au plus de quelques degrés lorsque la molécule ne possède pas d'axe de symétrie. Le modèle (II) attribue systématiquement, d'autre part, des forces oscillatrices bien plus faibles aux transitions de type ^1L_b que ne le fait le modèle (I), et il donne une description générale des spectres aussi bonne que celle obtenue par le modèle (I), et même meilleure dans le cas des sels de quinoléinium.

B - POTENTIELS DE REDUCTION POLAROGRAPHIQUE :

Plusieurs auteurs (*134, 256-260*) ont déterminé les potentiels de demi-vague de réduction polarographique de divers sels de pyridinium et de quinoléinium. La plupart de ces résultats sont très fragmentaires, et certains d'entre eux sont, de plus, sujets à caution dans la mesure où les conditions expérimentales manquaient de rigueur.

GOUMONT (*261*) a mesuré dans le D.M.F., sur électrode à goutte de mercure, les potentiels de réduction polarographique des six sels quaternaires suivants : méthyl-1 pyridinium (1), diméthyl-1,2 pyridinium (2), diméthyl-1,4 pyridinium (4), méthyl-1 quinoléinium (12), diméthyl-1,2 quinoléinium (13) et diméthyl-1,4 quinoléinium (15). Trois remarques d'ordre général sont à mentionner :

- la réduction est rapide, monoélectronique, bien définie et peu sensible aux phénomènes de solvatation puisque la nature du solvant ne modifie que très peu le potentiel de demi-vague ;

- l'introduction d'un groupement méthyle en α ou γ de l'azote dans un même type de molécule se traduit toujours par un déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs plus négatives ;

- l'accolement d'un second cycle aromatique facilite la réduction.

Deux types de corrélations avec les résultats des méthodes quantiques ont été envisagés. Selon le premier modèle théorique, on calcule l'électroaffinité d'un composé en faisant la différence entre l'énergie totale de la molécule et celle du radical formé, en tenant compte de l'effet de stabilisation du solvant. En l'absence de données expérimentales complètes, nous avons considéré comme constants les autres termes pouvant influencer la valeur caractéristique du potentiel de demi-onde, en particulier les termes énergétiques liés à l'adsorption et à la désorption du sel quaternaire et du radical correspondant à la surface de l'électrode à mercure (*262*).

L'énergie totale de chaque composé a été calculée par la méthode C.N.D.O./2 (formules (8) et (9)). Rappelons que dans le cadre de cette méthode, l'énergie de répulsion internucléaire, E_R, est habituellement évaluée selon

le "modèle des charges ponctuelles" proposé par PARR et MULLIKEN (*9*) :

$$E_R = \sum_{B>} \sum_{A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad (40)$$

où Z_A, dans la notation de POPLE (*5*), est la charge de coeur de l'atome A et R_{AB} la distance interatomique.

D'une façon assez générale, on peut valablement considérer que l'énergie de solvatation, E_{solv}, d'une molécule, se compose essentiellement de trois termes (*263*) :

- l'énergie nécessaire à la formation de la "cavité" dans le solvant ;

- l'énergie de saturation du diélectrique, résultant de la réorganisation des molécules de solvant "piégeant" la molécule de soluté ;

- l'énergie d'interaction entre la distribution des charges électroniques de la molécule et le diélectrique qu'est supposé constituer le solvant.

Si on admet que les tailles d'une molécule et du radical correspondant sont voisines, les variations des deux premiers termes vont être pratiquement nulles (*264*). La variation du troisième terme est, par contre, importante ; ce terme sera considéré comme le seul responsable des valeurs de E_{solv} (*68, 265*). Pour le calculer, la formule de HOIJTINK et coll. (*266*), dérivée du schéma de BORN (*267*), a été souvent employée (*68, 154, 262*) :

$$E_{solv} = -\left(1 - \frac{1}{D_S}\right) \left[\frac{1}{2} \sum_{\mu} \frac{Q_\mu^2}{R_\mu} + \sum_{\nu>} \sum_{\mu} \frac{Q_\mu Q_\nu}{R_{\mu\nu}} \right] \qquad (41)$$

D_S est la constante diélectrique du solvant, Q_μ la charge nette de l'atome μ. La difficulté d'application de cette formule réside dans le problème de la détermination du rayon effectif R_μ. Un autre formalisme est celui proposé par JANO (*268*) et utilisé récemment par ENGEWALD et coll. (*269*) dans l'étude de la réactivité de l'indolizine, et c'est ce dernier que nous avons retenu :

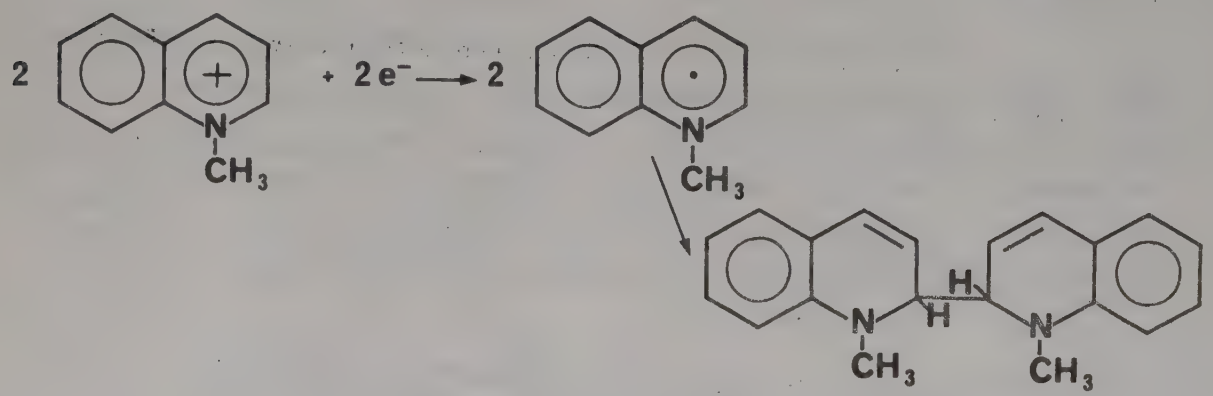
$$E_{solv} = -\left(1 - \frac{1}{D_S}\right) \left[\frac{1}{2} \sum_{\mu} Q_\mu^2 \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu>} \sum_{\mu} Q_\mu Q_\nu \gamma_{\mu\nu} \right] \qquad (42)$$

$\gamma_{\mu\mu}$ et $\gamma_{\mu\nu}$ sont les intégrales mono et dicentriques de répulsion électronique.

Les mesures de GOUMONT (*261*) ayant été effectuées dans le diméthylformamide, D_S = 36,71 (*270*).

On sait que les méthodes traitant tous les électrons de valence, et tout particulièrement la C.N.D.O., sont plus sensibles au choix de la géométrie que ne l'est la méthode P.P.P. Aussi, les six sels quaternaires hexagonaux ainsi que les radicaux correspondants ont été calculés en utilisant, non plus le modèle géométrique idéal, mais un modèle tenant compte de certaines caractéristiques géométriques mises en évidence par BAK et coll. (*271*) par spectroscopie de microondes pour la pyridine.

Les résultats S.C.F. concernant les ions radicaux montrent que l'électron non apparié est de type π. La densité de spin la plus élevée est attachée à l'atome de carbone 4, mais elle est aussi importante sur les atomes d'azote et de carbone en 2. GOUMONT a pu, dans certains cas, analyser les produits de réduction obtenus après électrolyse. Ces composés résultent de la dimérisation des radicaux formés dans la première étape :



Cette dimérisation conduit à un mélange de produits pontés soit en 4 soit en 2 et le calcul C.N.D.O./2 à couche ouverte rend donc compte de ce premier résultat.

La confrontation des variations énergétiques calculées avec les données expérimentales est par contre décevante puisqu'on ne retrouve nullement l'ordre de facilité de réduction (Tableau XIV). L'introduction du terme de solvatation n'apporte aucune amélioration notable.

WIBERG et LEWIS (*134*) ont obtenu une bonne corrélation entre les potentiels de réduction polarographique de cinq dérivés aza-aromatiques et les électroaffinités de ces hétérocycles évaluées selon le même modèle et par la

TABLEAU XIV : Potentiels de réduction polarographique de divers sels quaternaires hexagonaux (*261*) et énergies calculées par la méthode C.N.D.O./2. Les termes de répulsion internucléaire, E_R identiques pour les sels et les radicaux correspondants ne sont pas reportés.

SEL n°	SEL		RADICAL		ΔE_{totale} (eV)	$-E_{1/2\ Red}$ (V)
	E_{elec} (eV)	E_{solv} (eV)	E_{elec} (eV)	E_{solv} (eV)		
1	- 5692,441	- 0,663	- 5697,964	- 0,101	4,961	1,265
2	- 7102,654	- 0,932	- 7107,660	- 0,126	4,200	1,400
4	- 6987,963	- 0,927	- 6993,133	- 0,075	4,318	1,465
12	- 10357,487	- 0,830	- 10361,051	- 0,249	2,983	0,840
13	- 12021,242	- 1,012	- 12026,855	- 0,286	4,887	0,890
15	- 12007,501	- 1,003	- 12013,095	- 0,232	4,823	0,975

méthode C.N.D.O./2. Mais il est regrettable que ces auteurs n'aient pas aussi calculé l'électroaffinité des sels quaternaires correspondants dont ils avaient pourtant étudié le comportement électrochimique.

De nombreux auteurs (*58, 272-274*) ont constaté pour différentes séries de composés l'existence d'une relation linéaire entre l'énergie ε_{n+1} associée à la plus basse orbitale moléculaire vide de la molécule considérée et le potentiel de demi-vague $E_{1/2\ Red}$:

$$E_{1/2\ Red} = a\ \varepsilon_{n+1} + b \qquad (43)$$

Cette relation empirique correspond, en quelque sorte, à la généralisation du théorème de KOOPMANS (*265, 275*).

Les résultats P.P.P., E.H.T. et C.N.D.O. sont confrontés aux données expérimentales dans le Tableau XV. On vérifie tout d'abord que l'orbitale Ψ_{n+1} est toujours de symétrie π. Elle est, d'autre part, très localisée sur l'atome d'azote et les atomes de carbone situés en α et γ par rapport à celui-ci, ce qui expliquerait l'influence primordiale de la présence d'un substituant en position 2 ou 4 quant à la valeur du potentiel de réduction. Notons que la méthode C.N.D.O. attribue à l'orbitale p_z de l'azote un coefficient d'expansion systématiquement plus faible que celui obtenu par la méthode de HOFFMANN.

Que l'on considère les modèles (I) ou (II) de répartition de la charge formelle, les résultats de la méthode PARISER-PARR-POPLE rendent correctement compte de l'ordre relatif des potentiels de demi-onde, mis à part le cas du méthyl-1 pyridinium.

Les résultats E.H.T. sont extrêmement satisfaisants, puisque, quelle que soit la géométrie utilisée, on retrouve exactement l'ordre expérimental de facilité de réduction, et un calcul de régression linéaire (*276*) a abouti, après vérification de la nature aléatoire du signe des résidus, aux relations suivantes :

- géométrie idéale :

$$E_{1/2\ Red}\ (V) = -\ 0{,}931\ \varepsilon_{n+1}\ (eV) - 10{,}012 \qquad (44)\quad (Fig.7)$$

Ecart-type sur la variable : 0,050
Ecart type sur la constante : 0,529
Coefficient de régression : R = 0,994

TABLEAU XV : Corrélation entre le potentiel de demi-vague de réduction polarographique $E_{1/2\ Red}$ de quelques sels quaternaires hexagonaux et l'énergie ε_{n+1} associée à la première orbitale vide de ces composés calculée par les méthodes P.P.P., E.H.T. et C.N.D.O./2.

SEL n°	ε_{n+1} (eV) (P.P.P.)		ε_{n+1} (eV) (E.H.T.)		ε_{n+1} (eV) (C.N.D.O./2)		$-E_{1/2\ Red}$ (V) (*261*)
	Modèle (I)	Modèle (II)	Géométrie idéale	Géométrie de BAK	Géométrie idéale	Géométrie de BAK	
1	- 6,825	- 6,738	- 9,353	- 9,162	- 4,737	- 4,424	1,265
2	- 6,692	- 6,617	- 9,273	- 9,097	- 4,419	- 4,117	1,400
4	- 6,662	- 6,576	- 9,203	- 9,001	- 4,394	- 4,087	1,465
12	- 6,906	- 6,794	- 9,868	- 9,755	- 4,977	- 4,743	0,840
13	- 6,770	- 6,675	- 9,772	- 9,676	- 4,656	- 4,449	0,890
15	- 6,755	- 6,657	- 9,741	- 9,627	- 4,661	- 4,433	0,975

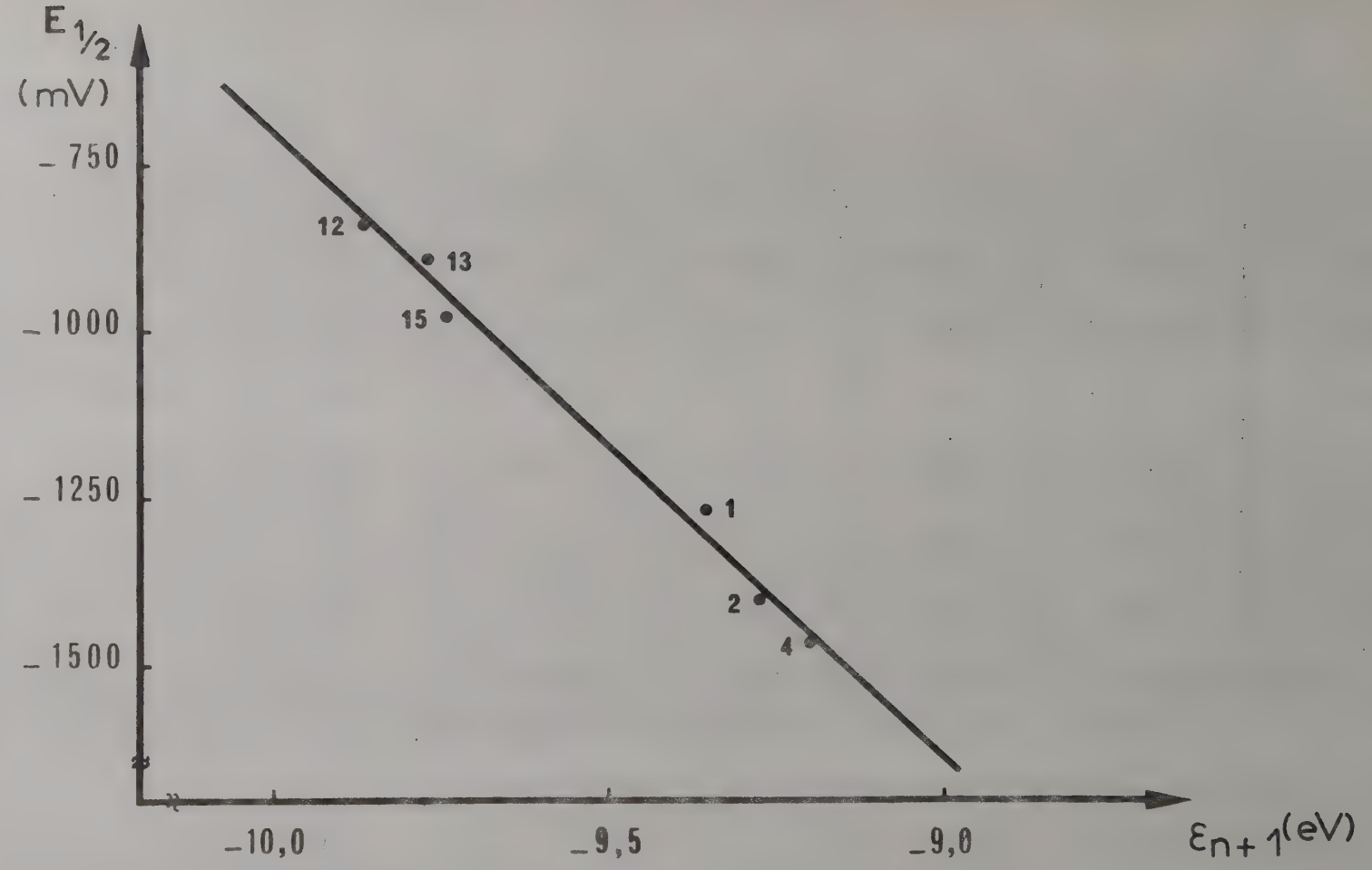


Figure 7 : Potentiels de demi-vague de réduction polarographique $E_{1/2}$ mesurés par GOUMONT (*261*) et énergies ε_{n+1} associées à la plus basse O.M. vide de quelques sels hexagonaux (méthode E.H.T., géométrie idéale).

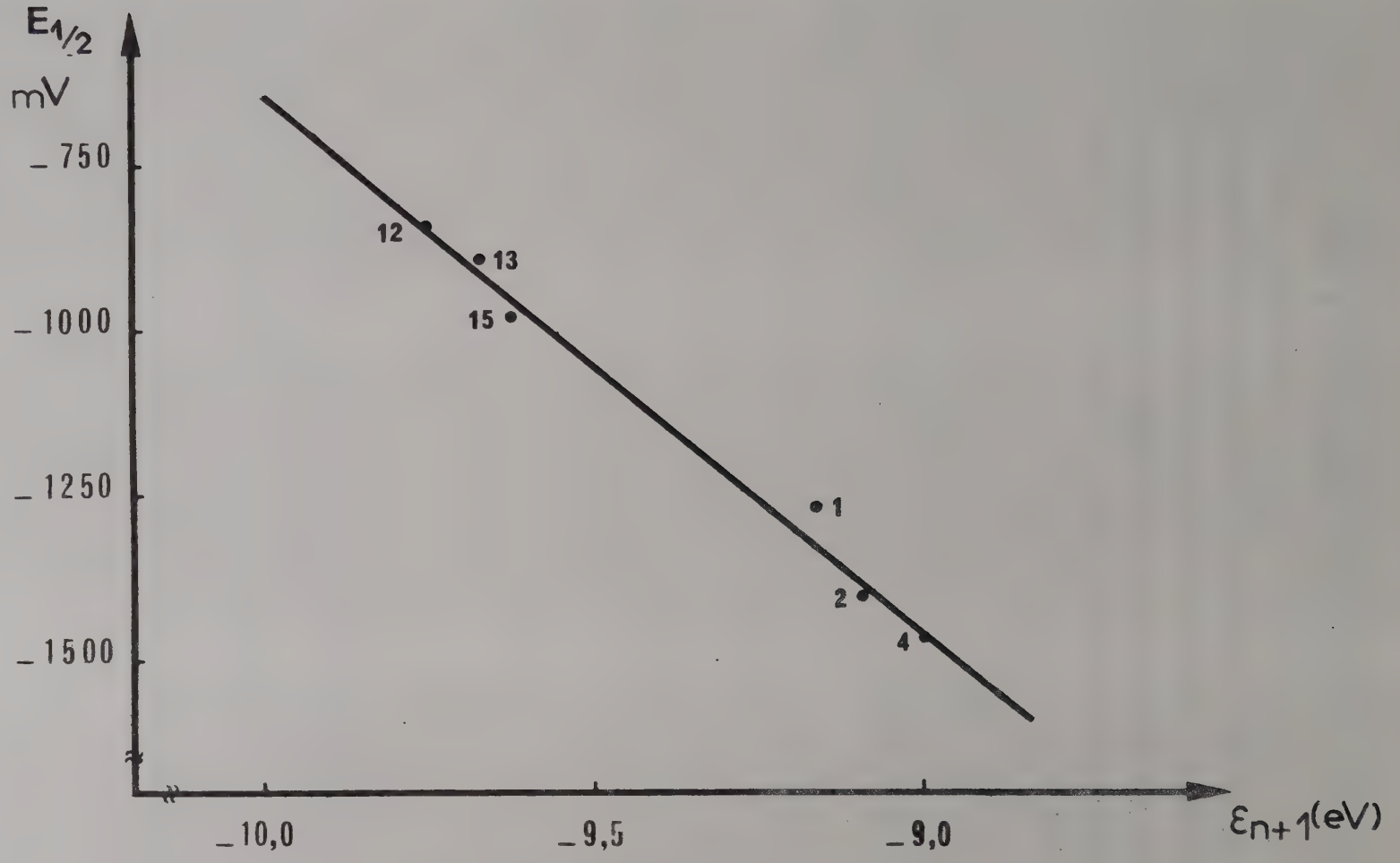


Figure 8 : Potentiels de demi-vague de réduction polarographique $E_{1/2}$ mesurés par GOUMONT (*261*) et énergies ε_{n+1} associées à la plus basse O.M. vide de quelques sels quaternaires hexagonaux (méthode E.H.T., géométrie de BAK).

- géométrie de BAK :

$$E_{1/2\ Red}\ (V) = -\ 0{,}805\ \varepsilon_{n+1}\ (eV) - 8{,}700 \qquad (45) \quad (Fig.8)$$

Ecart-type sur la variable : 0,048
Ecart-type sur la constante : 0,503
Coefficient de régression : R = 0,993

Les résultats de la méthode C.N.D.O./2 sont bien moins satisfaisants. En effet, si l'ordre de facilité de réduction des hétérocycloammoniums est encore retrouvé, à partir du modèle géométrique de BAK, les points obtenus sont très dispersés et aucune droite significative ne peut être proposée. Dans le cas de la géométrie idéale, l'ordre théorique ne correspond même plus à l'ordre expérimental.

Afin de tester l'influence de la conformation du groupement méthyle sur la valeur de l'énergie ε_{n+1}, nous avons refait le calcul C.N.D.O. du méthyl-1 pyridinium dans le modèle géométrique de BAK. En faisant seulement tourner de 90° autour de l'axe C-N le méthyle lié à l'atome d'azote, ε_{n+1} passe de - 4,424 à - 4,438 eV, soit une différence de 0,014 eV, valeur faible mais suffisante pour changer l'ordre théorique relatif des énergies.

C - SPECTRES DE COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE :

En 1911, HANTZSCH (*277*) mesura les spectres électroniques d'un certain nombre de sels de pyridinium et de quinoléinium, et observa, dans le cas des iodures, de nouvelles bandes d'absorption à grande longueur d'onde, au delà de l'absorption propre de l'hétérocycloammonium. Ces nouvelles bandes n'obéissaient pas à la Loi de BEER, les coefficients d'extinction apparents augmentant avec la concentration du sel. HANTZSCH montra que ce phénomène était dû à une interaction spécifique entre les deux ions composant le sel, et c'est en 1952 que MULLIKEN (*278*) établit la théorie des complexes de transfert de charge. Depuis, de nombreux auteurs (*123, 260, 279-283*) et plus particulièrement KOSOWER (*228, 284-287*) et MASON (*122*) ont étudié tant du point de vue théorique qu'expérimental les complexes n-aπ formés par les sels quaternaires hexagonaux, agissant comme accepteurs d'électron, et $\dot{I}^-$, jouant le rôle de donneur d'électron.

Il serait naturellement séduisant de pouvoir effectuer le calcul de la structure électronique du complexe CT considéré comme un tout, mais ce calcul présente encore à l'heure actuelle de nombreuses difficultés (*288-291*) et, pour le traitement de ce type de problème, on choisit le plus souvent le modèle "fragmentaire" proposé par MULLIKEN (*278*). La fréquence verticale ν_{max} de la bande CT serait donnée par la formule :

$$h\,\nu_{max\ CT} = \dot{I}_D^V - E_A^V + G_1 - G_o + \chi_1 - \chi_o \qquad (46)$$

Les termes G_1 et G_o correspondent aux contributions d'attraction et de répulsion électrostatique et à un terme de valence. χ_o et χ_1 sont des termes d'énergie de résonance. $\dot{I}_D^V$ est le potentiel vertical d'ionisation du donneur, E_A^V l'affinité électronique verticale de l'accepteur.

En fait, la plupart des auteurs utilisent l'équation (46) sous la forme réduite :

$$h\,\nu_{max\ CT} = \dot{I}_D - E_A + C \qquad (47)$$

où C est une constante regroupant les termes de solvatation, de polarisation A-D, ainsi que les contributions non liantes.

TABLEAU XVI : Fréquence ($\nu_{max\ CT}$) de la bande de transfert de charge à grande longueur d'onde des iodures de poly méthyl-pyridinium en solution dans le chloroforme (*286*). Energie ε_{n+1} associée à la plus basse orbitale vide de chaque sel quaternaire. Somme des densités de charge monoélectronique dans la plus basse orbitale vide ($\sum_r c_r^2$) de l'ion pyridinium, sur les atomes de carbone substitués par des groupements méthyles.

N°	PYRIDINIUM	$\nu_{max\ CT}$ (cm^{-1}) (*286*)	ε_{n+1} (β) Méthode ω*	ε_{n+1} (eV) P.P.P. modèle (I)	ε_{n+1} (eV) P.P.P. modèle (II)	$\sum_r c_r^2$ P.P.P. modèle (I)	$\sum_r c_r^2$ P.P.P. modèle (II)	$\sum_r c_r^2$ H.M.O. (*122*)
1	Méthyl-1	26740	+ 0,347	- 6,825	- 6,738	0,000	0,000	0,000
2	Diméthyl-1,2	27490	+ 0,204	- 6,692	- 6,617	0,202	0,131	0,162
3	Diméthyl-1,3	27170	+ 0,310	- 6,745	- 6,656	0,012	0,020	0,045
4	Diméthyl-1,4	27880	+ 0,138	- 6,662	- 6,576	0,279	0,297	0,312
5	Triméthyl-1,2,3	28160	+ 0,176	- 6,617	- 6,538	0,231	0,294	0,207
6	Triméthyl-1,2,4	28480	+ 0,002	- 6,533	- 6,458	0,481	0,424	0,474
7	Triméthyl-1,2,5	27820	+ 0,172	- 6,616	- 6,543	0,205	0,130	0,207
8	Triméthyl-1,2,6	27930	+ 0,057	- 6,561	- 6,491	0,416	0,326	0,324
9	Triméthyl-1,3,5	27320	+ 0,279	- 6,667	- 6,575	0,028	0,054	0,090
10	Tétraméthyl-1,2,4,6	29370	- 0,142	- 6,408	- 6,335	0,697	0,633	0,636

Si l'on considère la solvatation comme sensiblement identique dans une série de composés homologues, il serait donc possible d'établir une relation linéaire entre la fréquence de la bande CT et l'affinité électronique de l'accepteur (soit l'énergie ε_{n+1}, d'après le théorème de KOOPMANS généralisé), en présence d'un même donneur. De nombreux calculs H.M.O. basés sur ce principe ont été effectués avec succès par BRIEGLEB (*273*).

Toutefois, la relation entre $\nu_{max\ CT}$ et E_A (ou I_D), mise en évidence à partir de (46) en explicitant les termes G_o et G_1, n'est pas linéaire, et MULLIKEN (*278*) pense que les bonnes relations linéaires obtenues empiriquement sont à considérer avec précaution du fait de la marge des erreurs expérimentales. LEIBOVICI (*265*), étudiant la classe d'accepteurs que constituent les para-quinones, propose la relation suivante, où α, β et γ sont des constantes :

$$h\,\nu_{CT} = \alpha \left[(\beta + \varepsilon_{n+1})^2 + \gamma \right]^{1/2} \qquad (48)$$

Dans le Tableau XVI sont regroupées les valeurs des énergies ε_{n+1} correspondant aux différents méthyl-pyridinium , ainsi que les fréquences des bandes CT observées par KOSOWER et SKORCZ (*286*). Un premier calcul de régression basé sur la formule (48) montre que la constante β n'est pas significative. Par contre, pour cette série de composés, nous obtenons, selon la méthode théorique utilisée, les relations linéaires suivantes :

- Méthode ω^* :

$$\nu_{max\ CT}\ (10^3\ cm^{-1}) = -\ 4{,}74\ m_{n+1}\ (\beta) + 28{,}57 \qquad (49)$$

Ecart-type sur la variable : 0,50 (Fig.9)
Ecart-type sur la constante : 0,11
Coefficient de régression : R = 0,958

- Méthode P.P.P., modèle (I) :

$$\nu_{max\ CT}\ (10^3\ cm^{-1}) = 6{,}13\ \varepsilon_{n+1}\ (eV) + 68{,}48 \qquad (50)$$

Ecart-type sur la variable : 0,61
Ecart-type sur la constante : 4,30
Coefficient de régression : R = 0,963

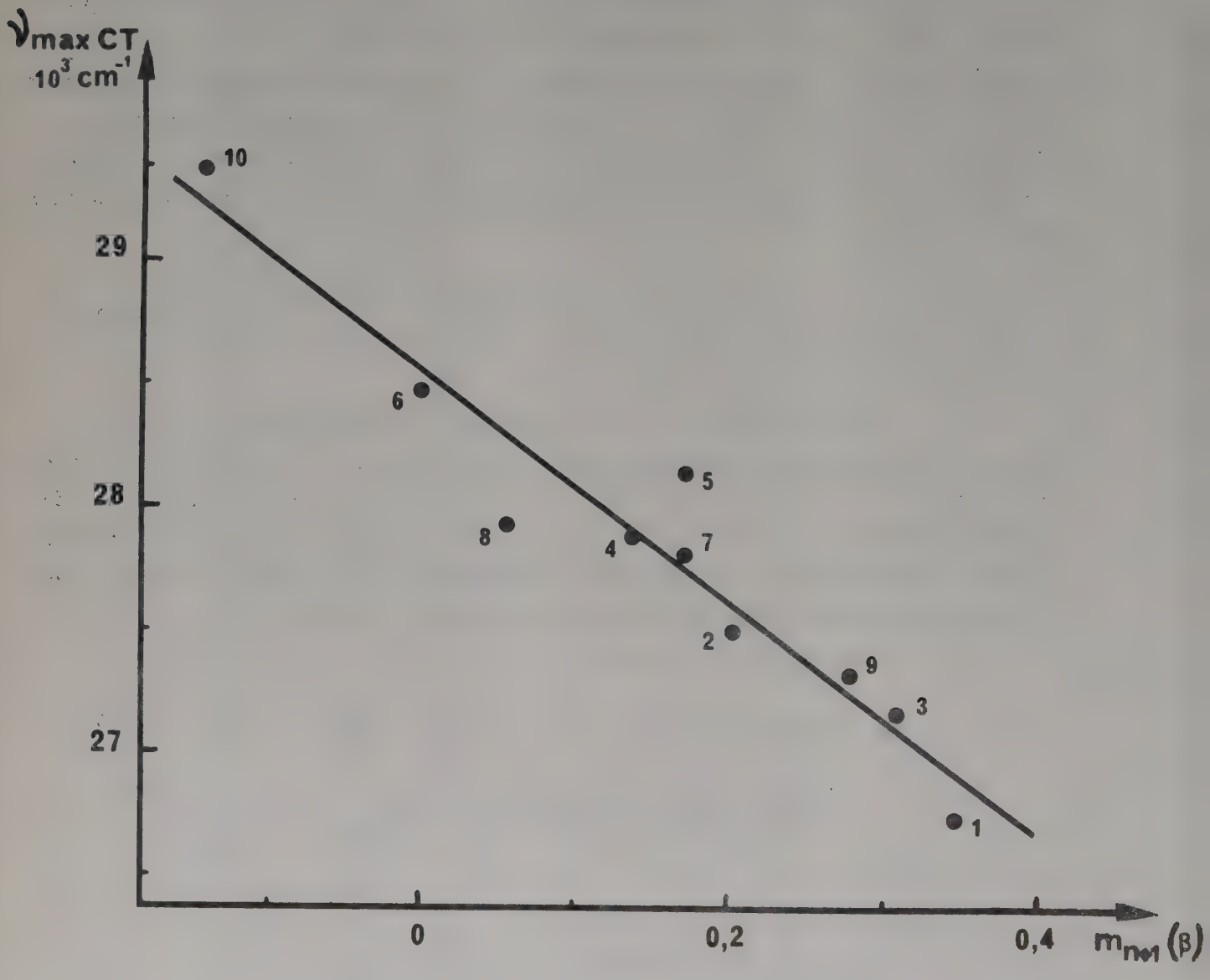


Figure 9 : Relation entre la fréquence ν_{max} de la bande de transfert de charge d'énergie minimale du spectre des iodures de polyméthyl-pyridinium et l'énergie associée à la plus basse orbitale vide des ions pyridinium correspondants (méthode ω^*).

- Méthode P.P.P., modèle (II) :

$$\nu_{max\ CT}\ (10^3\ cm^{-1}) = 6,42\ \varepsilon_{n+1}\ (eV) + 69,88 \qquad (51)$$

Ecart-type sur la variable : 1,47 (Fig.10)
Ecart-type sur la constante : 10,22
Coefficient de régression : R = 0,963

MASON (*122*) a appliqué au cas de ces molécules la théorie de la perturbation au premier et au second ordre de LONGUET-HIGGINS et SOWDEN (*292*). Selon cette théorie, les effets inductifs et d'hyperconjugaison d'un groupement méthyle sur l'énergie de la transition CT sont proportionnels à la densité de charge monoélectronique dans la plus basse orbitale vide de l'ion pyridinium, à la position substituée par le groupement méthyle, l'effet d'une polysubstitution étant additif. Ainsi, l'énergie de la bande d'absorption CT des iodures de polyméthyl-pyridinium est donnée par la relation :

$$h\ \nu_{CT} = (I + H) \sum_r c_r^2 + K \qquad (52)$$

où I et H sont des constantes représentant respectivement la capacité inductive et d'hyperconjugaison intrinsèque du groupement méthyle par rapport au système formé par l'ion pyridinium, la sommation devant être effectuée sur tous les atomes de carbone (r) substitués.

Dans le Tableau XVI sont regroupés nos résultats obtenus par la méthode de PARISER et PARR ainsi que ceux de MASON obtenus par une simple H.M.O. Les calculs de régression correspondants ont abouti aux relations suivantes :

- Méthode H.M.O. (résultats de MASON (*122*)) :

$$\nu_{max\ CT}\ (10^3\ cm^{-1}) = 3,59\ (\sum_r c_r^2) + 26,95 \qquad (53)$$

Ecart-type sur la variable : 0,88
Ecart-type sur la constante : 0,28
Coefficient de régression : R = 0,958

- Méthode P.P.P., modèle (I) :

$$\nu_{max\ CT}\ (10^3\ cm^{-1}) = 3,10\ (\sum_r c_r^2) + 27,05 \qquad (54)$$

Ecart-type sur la variable : 0,39
Ecart-type sur la constante : 0,13
Coefficient de régression : R = 0,943

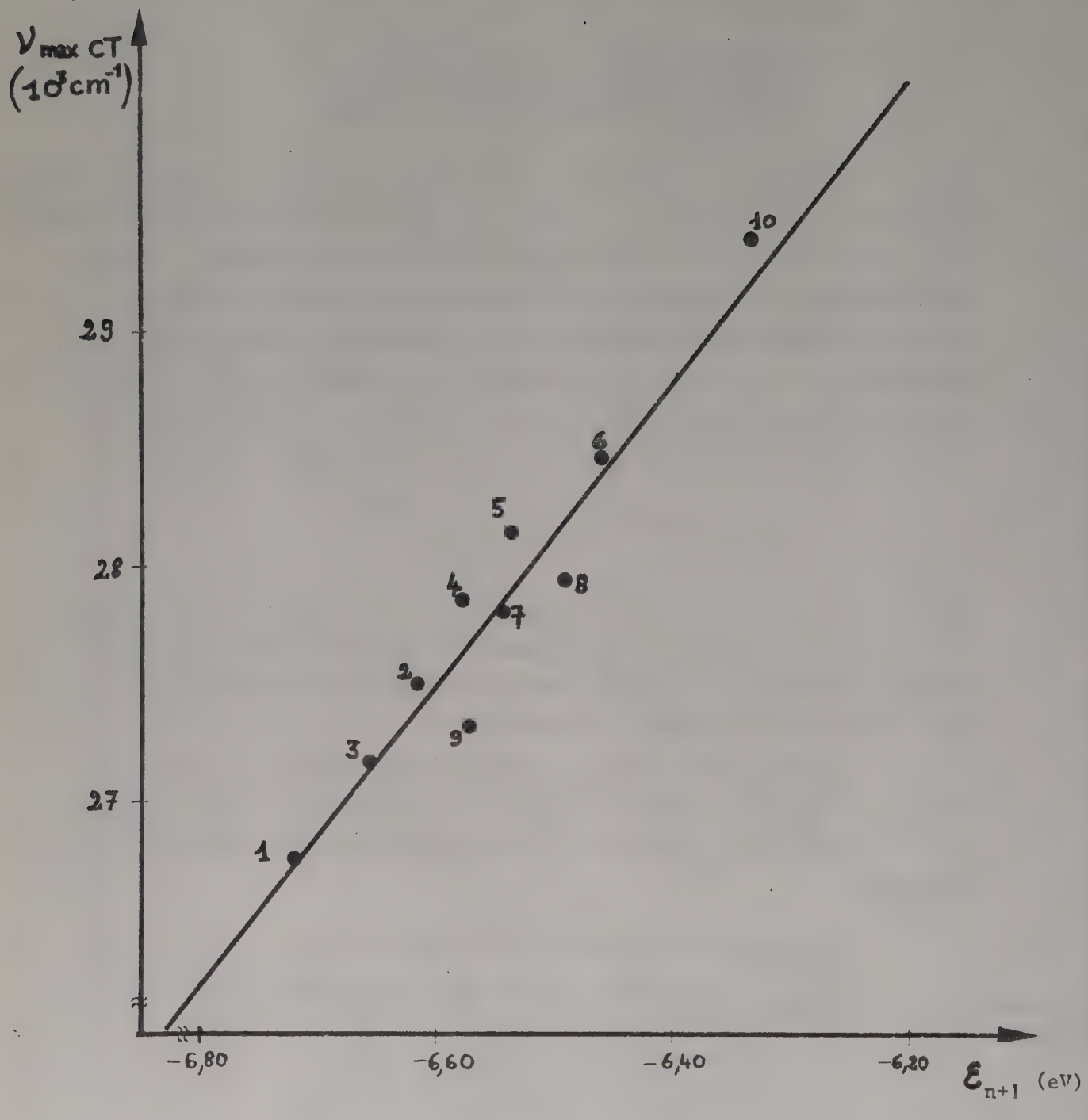


Figure 10 : Relation entre la fréquence ν_{max} de la bande de transfert de charge d'énergie minimale du spectre des iodures de polyméthyl-pyridinium et l'énergie associée à la plus basse orbitale vide des ions pyridinium correspondants (méthode P.P.P.,modèle II).

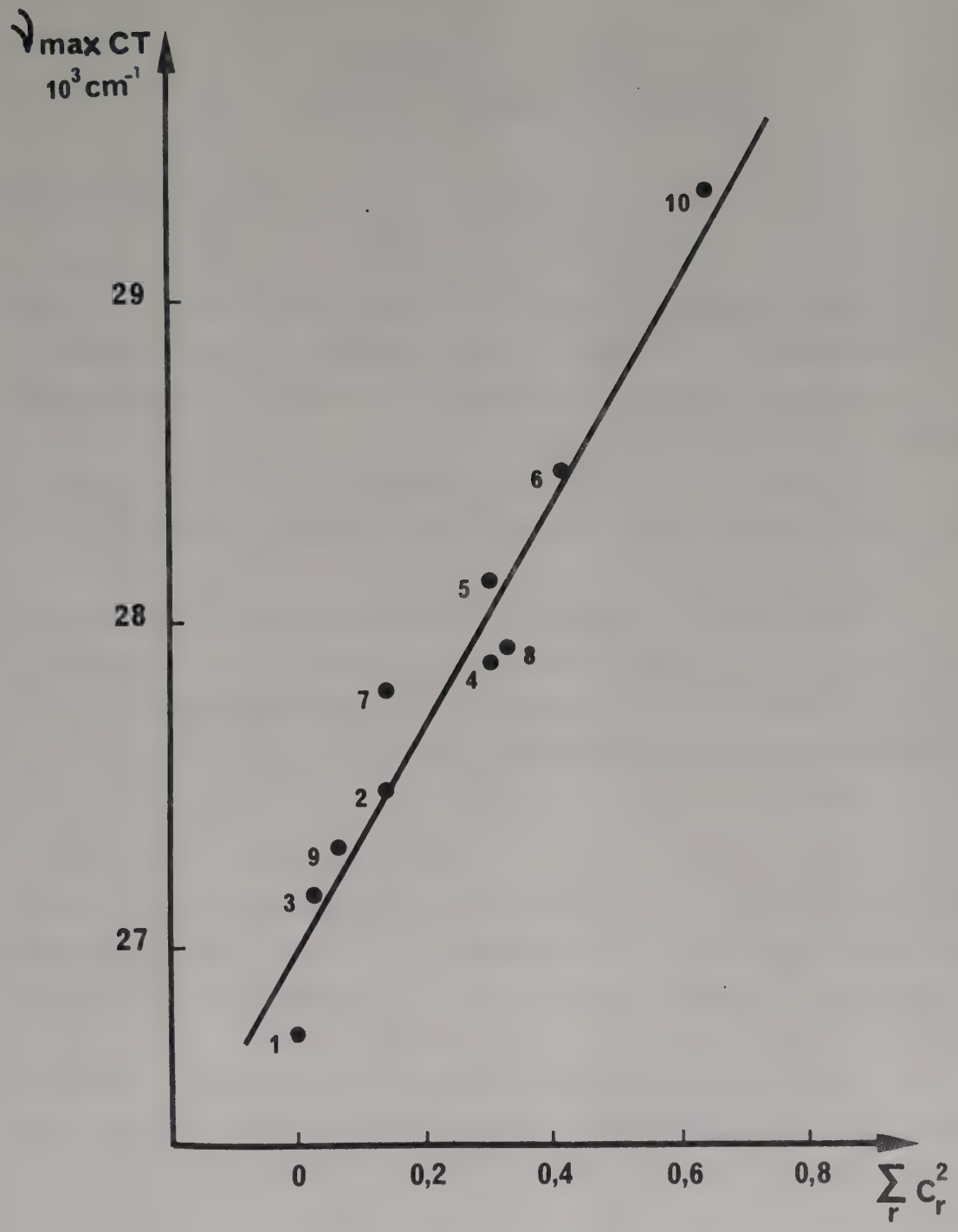


Figure 11 : Relation entre la fréquence ν_{max} de la bande de transfert de charge d'énergie minimale du spectre des iodures de polyméthyl-pyridinium et la somme $\Sigma\ c_r^2$ rendant compte des effets inductif et d'hyperconjugaison des groupements méthyles sur l'affinité électronique de l'ion pyridinium. (méthode P.P.P., modèle II).

- Méthode P.P.P., modèle (II) :

$$\nu_{max\ CT}\ (10^3\ cm^{-1}) = 3,54\ (\sum_r c_r^2) + 27,02 \qquad (55)$$

Ecart-type sur la variable : 0,78
Ecart-type sur la constante : 0,24
Coefficient de régression : 0,966

(Fig.11)

Que l'on considère les variations de ε_{n+1} ou bien celles du terme $\sum c_r^2$, on vérifie parfaitement l'observation faite par KOSOWER et coll. (*228*) selon laquelle l'introduction dans l'ion pyridinium d'un groupement méthyle en beta de l'azote n'affecte que très peu la position de la bande CT, au contraire d'une substitution en alpha ou gamma. Ceci est d'ailleurs en accord avec notre précédente discussion concernant les potentiels de réduction polarographique.

On notera d'autre part que les méthodes P.P.P. et H.M.O. conduisent, dans l'ensemble, à des valeurs comparables pour le terme $\sum c_r^2$.

MASON (*122*) puis NASIELSKI et VANDER DONCKT (*123*) ont montré expérimentalement que l'accolement d'un noyau benzénique au sel de pyridinium déplace vers le rouge la bande de transfert de charge apparaissant avec l'ion iodure. Au fur et à mesure que le système polycyclique s'agrandit, cette bande, bien séparée du spectre $\pi \rightarrow \pi^*$ pour le N-méthyl pyridinium, ne se présente plus que sous forme d'un épaulement difficilement localisable pour les N-méthyl azaphénanthrénium . Il convient de remarquer que la solubilité des dérivés monoaza-aromatiques N-méthylés ne permet pas de travailler dans des solvants moins polaires que le chloroforme et que d'autre part, les solvants plus polaires que l'acétonitrile provoquent un déplacement hypsochrome de la bande CT qui l'amène dans le massif des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

Dans le tableau XVII sont regroupées les énergies ε_{n+1} relatives à quelques sels polycycliques ainsi que les longueurs d'onde d'absorption de la première bande CT de complexes avec l'ion iodure. D'après la figure 12, il semblerait y avoir une relation linéaire entre $\lambda_{max\ CT}$ et ε_{n+1} obtenue par la méthode P.P.P., avec le modèle (II), si l'on excepte toutefois le cas du N-méthyl phénanthridinium. Mais la confrontation de ces mêmes données expérimentales avec les énergies ε_{n+1} obtenues à partir du modèle (I) ne fait plus apparaître aucune relation. L'étude expérimentale systématique de NASIELSKI et VANDER DONCKT (*123*) montre qu'en fait la corrélation entre les positions respectives des bandes CT relatives aux complexes formés par les iodures de ces sels quaternaires d'une part, et aux complexes formés entre

TABLEAU XVII : Energies ε_{n+1} associées à la plus basse orbitale moléculaire vide de quelques sels quaternaires polycycliques et longueur d'onde d'absorption de la première bande de transfert de charge des iodures de ces sels en solution dans le chloroforme.

COMPOSE	N°	ε_{n+1} (eV) P.P.P., modèle (I)	ε_{n+1} (eV) P.P.P., modèle (II)	$\lambda_{max\ CT}$ (nm) (*122*)	$\lambda_{max\ CT}$ (nm) (*123*)
N-méthyl pyridinium	1	- 6,825	- 6,738	367	370
N-méthyl quinoléinium	12	- 6,906	- 6,794	420	431
N-méthyl isoquinoléinium	16	- 6,725	- 6,756	380	399
N-méthyl acridinium	17	- 6,981	- 6,884	500	496
N-méthyl benzo[f]quinoléinium	19	- 6,632	- 6,818	≃ 420	415
N-méthyl benzo[h]quinoléinium	20	- 6,622	- 6,780	≃ 420	-
N-méthyl phénanthridinium	21	- 6,803	- 7,039	≃ 420	425

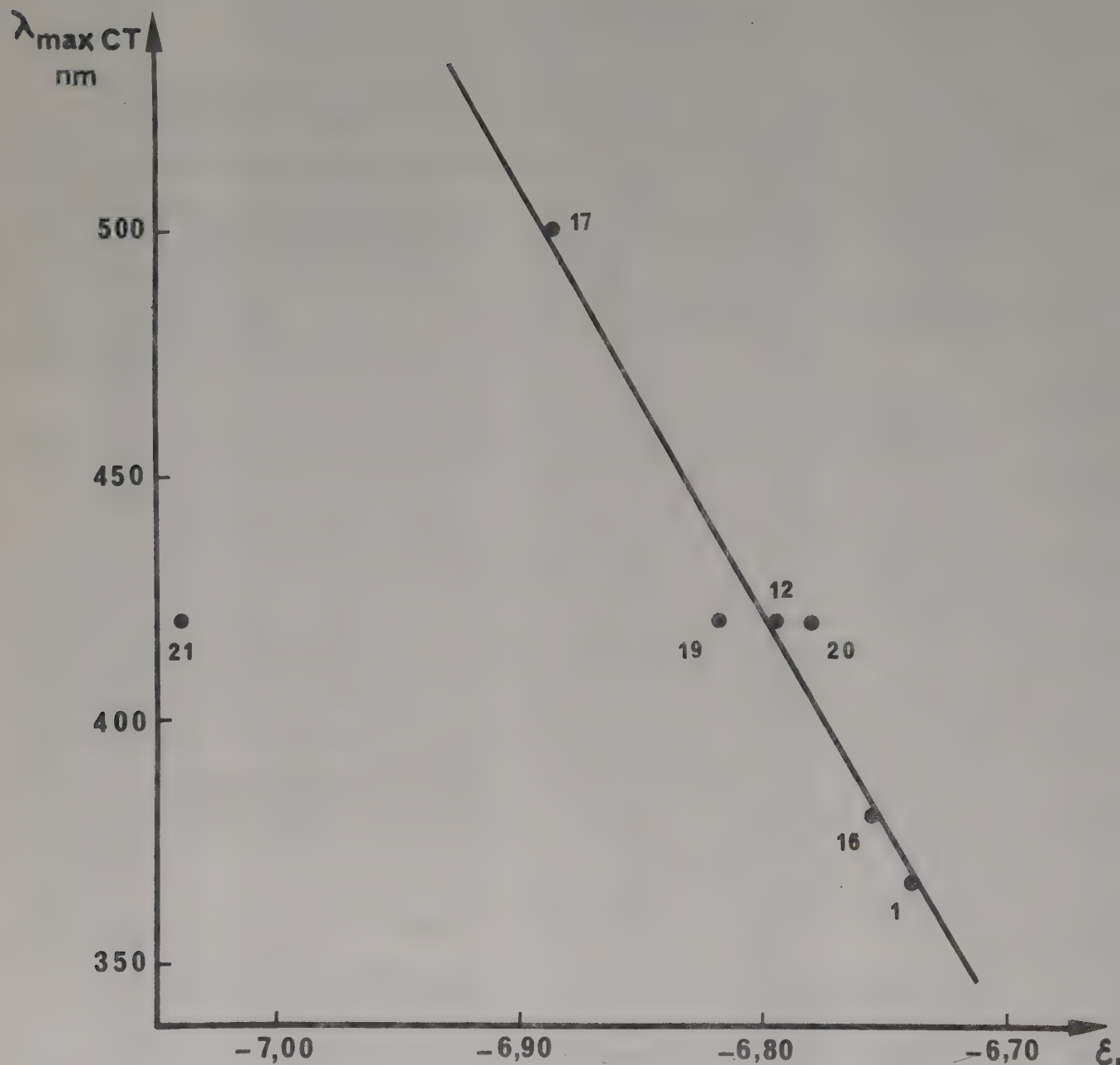


Figure 12 : Relation entre la longueur d'onde λ_{max} de la bande de transfert de charge d'énergie minimale du spectre des iodures d'homologues supérieurs du N-méthyl pyridinium et l'énergie associée à la plus basse O.M. vide des sels quaternaires correspondants (méthode P.P. modèle II).

ces mêmes sels et divers carbures aromatiques donneurs (anthracène, pyrène, ...) d'autre part, n'est pas rigoureusement linéaire.

La position relative de l'atome d'azote dans la molécule d'hétérocycloammonium ainsi que la taille des groupements donneur et accepteur semble donc influer d'une manière prépondérante sur la topologie du complexe de transfert de charge, et par là-même sur la solvatation de l'ensemble. Le modèle "fragmentaire" de MULLIKEN, dont l'emploi se justifiait dans le cas des iodures de polyméthyl-pyridinium , ne paraît dès lors que difficilement utilisable lorsque d'importantes différences géométriques entrent en jeu.

D - DIAGRAMMES ELECTRONIQUES A L'ETAT FONDAMENTAL :

Afin de ne pas trop alourdir le texte, nous rassemblerons dans les Tableaux XVIII et XIX les diagrammes de charges obtenus pour l'état fondamental de quelques sels quaternaires seulement.

Dans le cadre de la méthode de PARISER et PARR, nous tenons compte de la polarisation du coeur σ dans les deux modèles de charges de coeur fractionnaires, pour évaluer des "pseudo-charges totales".

1°) ATOME D'AZOTE :

Les résultats C.N.D.O./2 de EMSLEY (*132*) ainsi que ceux de BAILEY et BAILEY (*75*) concernant l'ion pyridinium montrent que la protonation de l'azine entraîne de substantiels changements dans la distribution électronique σ et π. L'atome d'azote devient électrodonneur σ mais fortement électroattracteur π, et garde ainsi une charge totale nette négative. Nos calculs P.P.P., selon le modèle (II), et E.H.T. aboutissent au même résultat sur les sels quaternaires ; toutefois, une charge totale nette positive est obtenue pour l'azote si les méthodes C.N.D.O./2 et P.P.P. selon le modèle (I), sont utilisées. Quelle que soit la méthode σ-π mise en oeuvre, la géométrie idéale conduit à une charge totale sur cet atome supérieure à celle obtenue à partir de la géométrie expérimentale de la pyridine. La charge π de l'azote est du même ordre ($\simeq$1,40) dans les méthodes E.H.T. et P.P.P. (modèle (I)), légèrement inférieure à cette valeur à partir de la C.N.D.O, et plus basse encore si le modèle (II) est utilisé dans le cadre P.P.P.

La signification des variations de la charge de l'atome d'azote peut être testée par les résultats de la Résonance Magnétique Nucléaire de l'azote ^{14}N. Cette technique a été peu utilisée dans le cas des hétérocycloammoniums (*293-297*) et nous ne retiendrons que les travaux tous récents de WEHRLI et coll. (*296*) sur les sels de N-méthyl pyridinium.

Plusieurs auteurs (*150, 298, 299*) ont observé, pour un grand nombre de composés, une relation sensiblement linéaire entre le déplacement chimique de l'azote ^{14}N et la charge portée par cet atome.

La constante nucléaire d'écran, σ, est très souvent évaluée à

TABLEAU XVIII : Diagrammes de charges à l'état fondamental obtenus pour quelques sels quaternaires hexagonaux, à partir de la méthode P.P.P., dans les deux modèles de charges de coeurs fractionnaires (I) et (II).

COMPOSE	ATOME	MODELE (I)			MODELE (II)		
		σ (assumé)	π	σ+π	σ (assumé)	π	σ+π
Méthyl-1 pyridinium	N_1	3,581	1,400	4,981	3,750	1,278	5,028
	C_2	2,808	0,969	3,777	2,800	0,952	3,752
	C_3	3,000	0,913	3,913	2,850	1,010	3,860
	C_4	3,000	0,855	3,855	3,000	0,850	3,850
	(N) CH_3		1,981			1,953	
Diméthyl-1,2 pyridinium	N_1	3,581	1,419	5,000	3,750	1,298	5,048
	C_2	2,808	0,958	3,766	2,800	0,943	3,743
	C_3	3,000	0,934	3,934	2,850	1,032	3,882
	C_4	3,000	0,857	3,857	3,000	0,850	3,850
	C_5	3,000	0,921	3,921	2,850	1,021	3,871
	C_6	2,808	0,974	3,782	2,800	0,951	3,751
	(N) CH_3		1,983			1,953	
	(C) CH_3		1,954			1,951	

TABLEAU XVIII (fin)

COMPOSE	ATOME	MODELE (I)			MODELE (II)		
		σ (assumé)	π	σ+π	σ (assumé)	π	σ+π
Méthyl-1 quinoléinium	N_1	3,581	1,443	5,024	3,750	1,314	5,064
	C_2	2,808	0,937	3,745	2,800	0,944	3,744
	C_3	3,000	0,964	3,964	2,850	1,057	3,907
	C_4	3,000	0,835	3,835	3,000	0,846	3,846
	C_5	3,000	0,952	3,952	3,000	0,940	3,940
	C_6	3,000	0,937	3,937	3,000	0,940	3,940
	C_7	3,000	0,914	3,914	3,000	0,896	3,896
	C_8	3,000	0,997	3,997	2,900	1,050	3,950
	C_9	2,808	1,050	3,858	2,850	1,008	3,858
	C_{10}	3,000	0,988	3,988	2,900	1,050	3,950
	(N) CH_3		1,983			1,953	
N-méthyl isoquinoléinium	C_1	2,808	0,942	3,750	2,800	0,946	3,746
	N_2	3,581	1,412	4,993	3,750	1,291	5,041
	C_3	2,808	1,037	3,845	2,800	1,003	3,803
	C_4	3,000	0,900	3,900	2,850	1,003	3,853
	C_5	3,000	0,972	3,972	3,000	0,974	3,974
	C_6	3,000	0,913	3,913	3,000	0,909	3,909
	C_7	3,000	0,933	3,933	3,000	0,931	3,931
	C_8	3,000	0,967	3,967	3,000	0,967	3,967
	C_9	3,000	0,988	3,988	2,850	1,074	3,924
	C_{10}	3,000	0,953	3,953	3,000	0,954	3,954
	(N) CH_3		1,983			1,953	

TABLEAU XIX : Densités de charges obtenues pour quelques sels quaternaires : méthodes E.H.T. et C.N.D.O. (état fondamental)

SEL n°	ATOME	GEOMETRIE IDEALE						GEOMETRIE DE BAK					
		E.H.T.			C.N.D.O.			E.H.T.			C.N.D.O.		
		σ	π	σ+π	σ	π	σ+π	σ	π	σ+π	σ	π	σ+π
1	N_1	3,659	1,378	5,037	3,590	1,343	4,933	3,644	1,341	4,985	3,598	1,314	4,912
	C_2	2,845	0,864	3,709	2,946	0,916	3,862	2,840	0,868	3,708	2,939	0,926	3,865
	C_3	3,056	1,008	4,064	3,010	0,995	4,005	3,057	1,020	4,077	3,008	0,999	4,007
	C_4	3,045	0,890	3,935	3,055	0,834	3,889	3,049	0,896	3,945	3,058	0,835	3,893
	C_7	2,928	0,994	3,922	2,905	1,044	3,949	2,931	0,994	3,925	2,901	1,049	3,950
	H_2	0,945			0,934			0,954			0,946		
	H_3	0,944			0,930			0,943			0,928		
	H_4	0,949			0,943			0,947			0,941		
	$^3H_{7v.m.}$	0,946			0,941			0,946			0,937		
2	N_1	3,664	1,410	5,074	3,578	1,389	4,967	3,648	1,371	5,019	3,586	1,354	4,940
	C_2	2,772	0,807	3,579	2,949	0,865	3,814	2,767	0,813	3,580	2,945	0,877	3,822
	C_3	3,060	1,040	4,100	2,999	1,034	4,033	3,061	1,051	4,112	2,997	1,037	4,034
	C_4	3,046	0,892	3,938	3,059	0,825	3,884	3,049	0,898	3,947	3,064	0,827	3,891
	C_5	3,056	1,030	4,086	3,002	1,016	4,018	3,058	1,042	4,100	3,001	1,019	4,020
	C_6	2,846	0,868	3,714	2,950	0,910	3,860	2,840	0,871	3,711	2,942	0,921	3,863
	C_7	2,945	0,994	3,939	2,908	1,041	3,949	2,951	0,994	3,945	2,906	1,045	3,951
	C_8	3,179	0,990	4,169	3,036	1,019	4,055	3,188	0,991	4,179	3,040	1,017	4,057
	H_3	0,944			0,938			0,943			0,936		
	H_4	0,948			0,948			0,947			0,946		
	H_5	0,944			0,935			0,943			0,932		
	H_6	0,945			0,939			0,954			0,952		
	$^3H_{7v.m.}$	0,942			0,946			0,941			0,941		
	$^3H_{8v.m.}$	0,933			0,941			0,934			0,945		

TABLEAU XIX (fin)

SEL n°	ATOME	GEOMETRIE IDEALE						GEOMETRIE DE BAK					
		E.H.T.			C.N.D.O.			E.H.T.			C.N.D.O.		
		σ	π	σ+π	σ	π	σ+π	σ	π	σ+π	σ	π	σ+π
12	N_1	3,675	1,429	5,104	3,559	1,427	4,986	3,659	1,385	5,044	3,573	1,386	4,959
	C_2	2,846	0,822	3,668	2,981	0,846	3,827	2,840	0,830	3,670	2,969	0,862	3,831
	C_3	3,059	1,023	4,082	2,991	1,055	4,046	3,061	1,029	4,090	2,990	1,057	4,047
	C_4	3,053	0,867	3,920	3,082	0,794	3,876	3,057	0,879	3,936	3,084	0,801	3,885
	C_5	3,057	0,984	4,041	3,012	0,947	3,959	3,057	0,991	4,048	3,009	0,953	3,962
	C_6	3,054	1,015	4,069	3,007	0,985	3,992	3,054	1,017	4,071	3,007	0,983	3,990
	C_7	3,051	0,968	4,019	3,029	0,900	3,929	3,053	0,975	4,028	3,028	0,905	3,933
	C_8	3,071	1,038	4,109	2,983	1,055	4,038	3,082	1,038	4,120	2,986	1,057	4,043
	C_9	2,765	0,900	3,665	2,890	0,964	3,854	2,764	0,896	3,660	2,891	0,968	3,859
	C_{10}	2,979	0,965	3,944	2,970	1,023	3,993	2,978	0,971	3,949	2,967	1,024	3,991
	C_{11}	2,930	0,994	3,924	2,908	1,033	3,941	2,932	0,994	3,926	2,907	1,039	3,946
	H_2	0,944			0,943			0,954			0,956		
	H_3	0,944			0,938			0,943			0,936		
	H_4	0,950			0,954			0,948			0,951		
	H_5	0,950			0,969			0,949			0,968		
	H_6	0,948			0,963			0,948			0,963		
	H_7	0,948			0,963			0,949			0,965		
	H_8	0,939			0,971			0,935			0,973		
	$^3H_{11v.m.}$	0,945			0,953			0,945			0,948		

partir de l'expression empirique suivante (*300*) :

$$\sigma_A = \sigma_A^{dia} + \sigma_A^{para} + \sigma_{AB} \qquad (56)$$

Seuls les deux premiers termes sont, en général, pris en considération dans le cas de l'azote, σ_{AB} représentant la contribution des autres atomes. Le terme diamagnétique local, σ_A^{dia}, peut être exprimé (*301*) en fonction des valeurs moyennes des inverses des rayons orbitaux, $< r^{-1} >$, et des populations d'orbitales, $P_{\mu\mu}$:

$$\sigma_A^{dia} = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} < r^{-1} > \qquad (57)$$

La sommation est effectuée sur toutes les orbitales atomiques μ de l'atome A. Les valeurs de $< r^{-1} >$ peuvent être calculées (*132*) à partir des termes de densités électroniques et de la charge nucléaire effective.

Pour simplifier le calcul du terme paramagnétique, POPLE (*302*) propose de remplacer les énergies d'excitation qui entrent en jeu par une valeur moyenne, ΔE_{av} (approximation A.E.E., "Average Excitation Energy"). L'expression analytique de σ_A^{para} est alors :

$$\sigma_A^{para}\ (A.E.E.) = - \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2c^2} < r^{-3} >_{2p} \Delta E^{-1} \sum_{B} Q_{AB} \qquad (58)$$

dans laquelle la sommation sur B inclut l'atome A et :

$$Q_{AB} = \frac{4}{3} \delta_{AB} \left(P_{x_A x_B} + P_{y_A y_B} + P_{z_A z_B}\right) - \frac{2}{3} \left(P_{x_A x_B} P_{y_A y_B} + P_{x_A x_B} P_{z_A z_B} + P_{y_A y_B} P_{z_A z_B}\right.$$

$$\left. + \frac{2}{3} \left(P_{x_A y_B} P_{x_B y_A} + P_{x_A z_B} P_{x_B z_A} + P_{y_A z_B} P_{y_B z_A}\right)\right.$$

(59)

La valeur moyenne de l'inverse du cube du rayon de l'orbitale 2p est habituellement calculée (*132*) à partir de la formule :

$$< r^{-3} >_{2p} = \frac{1}{3} \left(\frac{Z_{2p}}{2a_o}\right)^3 \qquad (60)$$

où Z_{2p} est la charge nucléaire effective de l'orbitale 2p et a_o le rayon de

BOHR. Une augmentation de la densité électronique sur l'atome d'azote entraîne une diminution du terme $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$; ainsi, toute variation de ce terme affecte la constante d'écran d'une manière similaire aux changements du terme diamagnétique, déplaçant le signal de l'azote ^{14}N vers les champs forts à mesure qu'augmente la densité électronique sur l'atome N.

Bien que le terme paramagnétique soit généralement considéré comme prépondérant dans le cas de la résonance de l'azote ^{14}N (*129, 150, 303*), on notera que l'évaluation du terme $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ au moyen de la formule (60) ne peut conduire à une relation linéaire entre σ_N et q_N.

Il convient de rappeler que le calcul C.N.D.O./2 de EMSLEY (*132*) prévoit un déplacement chimique pour l'azote sensiblement identique dans la pyridine et l'ion pyridinium, alors que la différence observée est de 120 ppm (*304*). Ce désaccord peut avoir plusieurs causes : le choix de l'approximation A.E.E. (*304*), et la non considération tout à la fois des champs électriques internes et de l'influence de l'anion associé (*303*).

Compte tenu des remarques précédentes et de la grande similitude de structure des sels quaternaires étudiés expérimentalement, nous nous bornerons à une interprétation purement qualitative des résultats (cf. Tableau XX).

Nous constatons une bonne cohérence entre les charges calculées pour l'atome d'azote et le déplacement chimique observé. L'introduction d'un groupement méthyle en position 3 ou 5 sur le N-méthyl pyridinium n'a, en effet, qu'une faible influence sur $\delta_{^{14}N}$, au contraire d'une substitution en 4 qui déplace le signal vers les champs forts (*296*).

TABLEAU XX : Déplacements chimiques de l'azote ^{14}N dans quelques sels de pyridinium et charges calculées pour cet atome à partir des méthodes P.P.P. et E.H.T.

PYRIDINIUM	q_N^{π} P.P.P.modèle (I)	q_N^{π} P.P.P.modèle (II)	$q_N^{\sigma+\pi}$ E.H.T. géom. idéale	$\Delta\delta_{^{14}N}$ (ppm) (*296*)
Méthyl-1	1,400	1,278	5,037	0,0 (réf.)
Diméthyl-1,3	1,398	1,276	5,035	0,4
Diméthyl-1,4	1,413	1,290	5,063	6,6
Triméthyl-1,3,4			5,061	6,6
Triméthyl-1,3,5	1,396	1,274	5,035	1,2

2°) ATOMES DE CARBONE :

Dans le cas des sels de pyridinium et de quinoléinium, les trois méthodes quantiques, P.P.P., E.H.T. et C.N.D.O./2, attribuent la charge π nette la plus positive aux atomes de carbone 4, puis 2. A cause de la profonde polarisation du squelette σ, l'ordre inverse est obtenu pour les charges totales, celle de l'atome de carbone situé en α de l'azote étant la plus basse. Ceci est tout à fait en accord avec une première approche de la réactivité chimique. L'addition des réactifs nucléophiles se fait en effet sur les positions 2, 4 ou 6 (*305*). Le site habituel de réaction est l'atome de carbone 2, sauf dans les cas de réduction par l'ion hydrosulfite (*306*), d'addition thermodynamiquement contrôlée de cyanure (*307*) ou d'addition d'hydrure sur les ions pyridinium possédant un groupement volumineux fixé sur l'atome d'azote (*308*). Ces trois réactions ont en effet lieu en position 4.

L'addition, en présence d'oxyde d'argent, de l'ion hydroxyle sur le N-méthyl isoquinoléinium a lieu en position 1 (*309*). Quel que soit le modèle de répartition de la charge formelle choisi, la méthode P.P.P. attribue bien à cet atome de carbone la "charge totale nette" la plus positive. Toujours en accord avec notre approche théorique, cette dernière réaction se fait en position 9 dans le cas du N-méthyl acridinium (*310*).

Si l'on considère maintenant une réaction du type électrophile, la nitration du N-méthyl quinoléinium ou du N-méthyl isoquinoléinium conduit aux dérivés nitrés en 5 ou en 8 (*311*). Comme l'indique le Tableau XVIII, nos calculs P.P.P. rendent encore bien compte de ce résultat, les atomes de carbone 5 et 8 étant porteurs, dans ces deux composés, des charges les plus élevées.

A la suite de nombreux auteurs (*127, 132, 312-314*), on peut essayer d'établir une corrélation entre le déplacement chimique du ^{13}C et la charge portée par cet atome dans une molécule. Les sels de pyridinium sont l'exemple-type pour lequel cette approximation conduit à une contradiction puisque, quelle que soit la méthode quantique utilisée, la charge totale du carbone 2 est inférieure à celle du carbone 4, alors que, et contrairement au cas de la pyridine, son signal est situé à champ plus élevé (*126, 315*).

Si l'étude de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton des

sels quaternaires hexagonaux a fait l'objet de nombreux mémoires (*316-324*), les conditions expérimentales choisies (solvant, concentration, nature de l'anion) varient considérablement suivant les auteurs et, en particulier, l'extrapolation à dilution infinie n'a été faite que dans les cas de divers halogénures de méthyl-1 pyridinium (*320*) et du bromure de diéthyl-1,4 pyridinium (*321*).

On notera donc d'une manière purement qualitative que le proton H_2 fixé sur l'atome de carbone 2 est plus déblindé que le proton H_4 lui-même plus déblindé que le proton H_3. La corrélation empirique entre le déplacement chimique δ_H et la charge totale nette attribuée au carbone porteur de ce proton conduit, dans le cadre E.H.T. ou P.P.P., à une relation sensiblement linéaire. Ce résultat ne présente, toutefois, qu'un intérêt restreint dans la mesure où quatre sels seulement ont été étudiés dans des conditions expérimentales identiques (*319*) et que leurs structures sont très voisines (composés n° 1 à 4).

En ce qui concerne les indices de liaison π, on remarquera, ce qui est particulièrement intéressant, la grande similitude des valeurs obtenues à partir des méthodes P.P.P. et C.N.D.O./2 (Tableau XXI). Comme l'avait déjà noté DEWAR (*20*) dans une étude détaillée des carbures alternants, ce résultat semble jouer en faveur de l'approximation de la séparabilité σ-π.

TABLEAU XXI : Indices de liaison π à l'état fondamental obtenus à partir des méthodes ω^*, P.P.P. et C.N.D.O./2.

COMPOSE	LIAISON μ-ν	Indices de liaison mobile $P_{\mu\nu}$				
		ω^*	P.P.P. modèle (I)	P.P.P. modèle (II)	C.N.D.O./2 (géom. idéale)	C.N.D.O./2 (géom. de BAK)
Méthyl-1 pyridinium	1-2	0,531	0,598	0,623	0,602	0,612
	2-3	0,742	0,689	0,684	0,706	0,701
	3-4	0,604	0,644	0,652	0,639	0,642
	1-7	0,114	0,105	0,190	0,163	0,159
Méthyl-1 quinoléinium	1-2	0,660	0,634	0,684	0,642	0,660
	2-3	0,711	0,652	0,619	0,655	0,643
	3-4	0,633	0,687	0,712	0,687	0,696
	5-6	0,720	0,732	0,733	0,734	0,736
	6-7	0,606	0,593	0,590	0,594	0,592
	7-8	0,680	0,718	0,722	0,713	0,719
	1-9	0,368	0,469	0,492	0,451	0,466
	8-9	0,636	0,578	0,569	0,593	0,583
	4-10	0,532	0,553	0,545	0,539	0,536
	9-10	0,536	0,523	0,531	0,547	0,547
	1-11	0,096	0,096	0,178	0,167	0,165

E - SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE AUX RAYONS X (E.S.C.A.) :

La spectroscopie photoélectronique aux rayons X peut fournir des informations particulièrement intéressantes sur la structure électronique des molécules. Ainsi, la comparaison entre les valeurs expérimentales des énergies de liaison de coeur relatives aux électrons des couches profondes (C_{1s}, N_{1s}, S_{2s}, ...) et les résultats théoriques obtenus à partir des méthodes "ab initio" a pu servir de test de validité dans la justification du choix d'une base atomique limitée (*164, 325, 326*). Malheureusement le nombre d'électrons dans les molécules organiques restreint drastiquement les possibilités de calculs "tous électrons". Par contre, SIEGBAHN et coll. (*325*) ont montré que les méthodes ne traitant que les électrons de valence, et tout particulièrement la méthode C.N.D.O., peut être un outil très utile dans la mesure où elle donne des résultats en très bon accord avec l'expérience.

L'énergie de liaison de coeur $B.E._i$ d'un atome donné dans une molécule peut être exprimé (*325*) en fonction de la distribution des charges nettes obtenues par la méthode C.N.D.O. :

$$BE_i = BE_i^\circ + Kq_i^* + \sum_{j \neq i} \frac{q_j^*}{R_{ij}} \qquad (61)$$

où BE_i° est un niveau énergétique de référence et le second terme le potentiel monocentrique créé par la charge formelle portée par l'atome i ; le dernier terme, appelé potentiel de MADELUNG, représente la contribution des autres atomes. ELLISON et LARCOM (*327*) ont tout récemment montré que l'introduction supplémentaire des termes dipolaires et quadrupolaires dans le potentiel de MADELUNG n'apporte pas systèmatiquement, dans le cadre C.N.D.O. ou I.N.D.O., d'amélioration significative.

JACK et HERCULES (*328*) ont mesuré les énergies de liaison de coeur N_{1s} d'une soixantaine de sels quaternaires, en prenant celle du nitrate de potassium comme référence. Cette étude est d'un grand intérêt car elle est très systèmatique, l'influence de la nature de l'anion associé et du groupement alcoyle fixé sur l'atome d'azote étant bien mise en évidence. Nous nous sommes reporté aux données relatives aux bromures des quatre sels suivants : méthyl-1 pyridinium, diméthyl-1,2 pyridinium, diméthyl-1,4

pyridinium et méthyl-1 quinoléinium. En fait, les mesures ont été effectuées sur les dérivés N-éthylés alors que les calculs correspondent aux homologues N-méthylés, mais on sait que la méthode C.N.D.O. est à peu près insensible, dans ce type de composés, au remplacement d'un groupe méthyle substituant par un groupe éthyle (*329*).

Les résultats expérimentaux et théoriques sont regroupés dans le Tableau XXII. Les valeurs expérimentales des énergies de liaison de coeur N_{1s} doivent être corrigées du potentiel de MADELUNG dû à l'anion associé (*330*, *331*). Cette énergie de stabilisation est donnée, en unités atomiques, par la formule :

$$E_M = - \frac{e^2 A_L}{L} \qquad (62)$$

où A_L est la constante de MADELUNG, e la charge électronique en u.a. et L la distance interionique en u.a. La distance N...Br est de 3,51 Å et les données de la littérature concernant les halogénures d'ammonium indiquent que les bromures ont généralement une structure analogue à celle du chlorure de césium (*328*) ; d'où : A_L = 1,7627. D'autre part, le rayon ionique du cation potassium est de 1,33 Å (*332*). D'après PAULING (*333*), le rapport des rayons ioniques $R_{K^+}/R_{NO_3^-}$ est de 0,76. Si l'on suppose que l'atome d'azote se situe au centre d'une sphère formée par l'ion NO_3^-, la distance K...N est donc de 3,08 Å. Il n'existe dans la littérature aucune valeur de la constante de MADELUNG pour le nitrate de potassium. Néanmoins, il est connu que ce sel présente généralement une structure analogue à celle de l'aragonite (*333*). Aussi avons-nous choisi la valeur la plus récente proposée pour la constante de MADELUNG de ce composé, soit 2,7515 (*334*).

Les notations utilisées dans le Tableau XXII sont les suivantes :

$$BE_{corr} = BE_{N_{1s}} + E_M$$

$$V = \sum_{j \neq i} \frac{q_j^*}{R_{ij}}$$

TABLEAU XXII : Energies de liaison de coeur N_{1s} de l'atome d'azote dans quelques sels quaternaires et résultats théoriques obtenus à partir des méthodes E.H.T. et C.N.D.O./2.

COMPOSE	E.H.T.		C.N.D.O./2				$BE_{N_{1s}}$ (eV)	BE_{corr} (eV)
	(géom. idéale)	(géom. de BAK)	(géométrie idéale)		(géométrie de BAK)			
	q_N^*	q_N^*	q_N^*	V (eV)	q_N^*	V (eV)		
NO_3^-			0,599 (6)	- 18,87			406,9	394,04
Méthyl-1 pyridinium	- 0,037	0,015	0,067	6,78	0,088	6,72	400,7	393,47
Diméthyl-1,2 pyridinium	- 0,074	- 0,019	0,023	6,98	0,060	6,90	400,4	393,17
Diméthyl-1,4 pyridinium	- 0,063	- 0,009	0,048	6,71	0,069	6,66	400,5	393,27
Méthyl-1 quinoléinium	- 0,104	- 0,044	0,014	6,80	0,041	6,72	399,2	391,97

Si l'on porte la quantité (BE_{corr} - V) en fonction de q_N^*, la corrélation conduit aux valeurs suivantes de K :

- géométrie idéale : K = 47,5 ± 1,3 (R^2 = 0,998) (63)
- géométrie de BAK : K = 49,8 ± 0,9 (R^2 = 0,999) (64)

SIEGBAHN et coll. (*325*) avaient proposé une valeur de 21,5 pour ce même facteur. Cette valeur ne conduisait en fait qu'à une piètre corrélation établie sur sept composés, et, de plus, elle n'était pas intermédiaire entre les valeurs de K proposées respectivement pour le carbone et l'oxygène. Aussi, ces auteurs suggèrent-ils de considérer K comme un facteur purement empirique ajustable sur l'expérience. Notons que les tout récents résultats de CLARK et coll. (*335*) concernant quatre azines non substituées conduisent à une valeur de K de 31,5 ± 1,6.

On peur remarquer, par ailleurs, que l'ordre des énergies corrigées, BE_{corr}, correspond à l'ordre des charges q_N^*, quels que soient la méthode théorique et le modèle géométrique utilisés, sans qu'il y ait aucune relation évidente entre V et q_N^*.

Malgré le nombre restreint de données expérimentales, la confrontation entre les résultats de la méthode E.S.C.A. et nos calculs théoriques est donc très satisfaisante.

F - FORMATION D'ANHYDROBASES MONOMERES :

Toute molécule hétérocycloammonium et en particulier celle ayant un groupement méthyle réactif possède la propriété d'un carbocation. L'atome de carbone en position α ou γ par rapport à l'atome d'azote est susceptible de fixer le doublet libre d'un radical basique ; par élimination d'un proton du groupement CH_3, l'équilibre suivant s'établit :

$$\text{sel quaternaire} + \text{base} \underset{\longleftarrow}{\overset{K}{\longrightarrow}} \text{anhydrobase} + \text{sel de base} \qquad (65)$$

soit,par exemple :

(66)

Ainsi l'anhydrobase, sous sa forme monomère, constitue-t-elle la base conjuguée du sel quaternaire (*336-339*).

Ces équilibres ont été étudiés par différents auteurs (*237, 340*) et notamment par GOUMONT (*261*) qui a pu déterminer une échelle relative des pK des principaux hétérocycloammoniums utilisés dans la synthèse des colorants méthiniques. Ces résultats expérimentaux ont été obtenus dans l'acétonitrile sur électrode de verre.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'équilibre (65) par trois méthodes quantiques différentes (P.P.P., E.H.T. et C.N.D.O./2). L'application de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude de la basicité d'azines (*64, 68, 111, 130, 341-345*), d'azoles (*154, 180, 181, 199, 200, 346*), d'amines (*68, 347, 348*) et de bases carbonylées (*349, 350*), a donné des résultats plus ou moins encourageants suivant le choix des méthodes semi-empiriques utilisées. Notons que les calculs H.M.O. de RENTIA et coll. (*351*) ont porté sur un équilibre de type (65) envisagé comme première étape dans la deutériation des sels de pyrylium.

En supposant que l'entropie reste constante dans cet équilibre, ou tout au moins qu'elle soit proportionnelle à la variation d'énergie totale, on peut écrire (*352*) :

$$\Delta E_T = \Delta E_\pi + \Delta E_\sigma + \Delta E_R + \Delta E_{st} + \Delta E_{solv} \qquad (67)$$

où ΔE_T est la variation d'énergie totale, ΔE_π et ΔE_σ les termes liés respectivement au système π et au squelette σ, ΔE_R l'énergie de répulsion internucléaire, ΔE_{st} le terme rendant compte de la stéricité et ΔE_{solv} la variation d'énergie de solvatation (*).

Il semble que dans notre série de composés, le terme de stéricité joue un rôle assez faible pour que nous puissions, en première approximation, le négliger.

Dans le cadre C.N.D.O., le terme ΔE_R a été calculé, comme précédemment, par la formule des "charges ponctuelles" de PARR et MULLIKEN (*9*) (formule (40)). Cette formule, bien que très souvent utilisée (cf. la discussion critique de DEL RE et coll. (*353*)) conduit dans le cadre π à des énergies de répulsion internucléaire bien trop élevées et souvent même supérieures, en valeur absolue, à l'énergie électronique totale lorsque les intégrales dicentriques $\gamma_{\mu\nu}$ sont évaluées par la formule de NISHIMOTO et MATAGA (*15*). Pour pallier à cet inconvénient, DEWAR et KLOPMAN (*354*) puis KONISHI et coll. (*64*) ont proposé des formules plus élaborées impliquant l'introduction de nouveaux termes paramétrisés. C'est pourquoi nous avons préféré, dans notre étude P.P.P., calculer E_R selon l'approximation du "puits positif" de PARR et PARISER (*355*) :

$$E_R = \sum_{\nu > \mu} \sum CC_\mu \, CC_\nu \, \gamma_{\mu\nu} \qquad (68)$$

(*) *Notons que CHALVET et coll. (342) ont déduit de calculs de pK de protonation d'azines que la variation d'entropie semble principalement résulter du terme dû à l'effet de solvant.*

L'énergie de solvatation est estimée, comme dans le cas de la réduction polarographique, par la formule de JANO (*268*) (formule (42)). Les pK ayant été mesurés dans l'acétonitrile, la constante diélectrique D_S est de 37,50 (*356*).

En ce qui concerne les anhydrobases-monomères, nous avons choisi, dans le cadre P.P.P., une géométrie idéale, où toutes les liaisons C-C sont de 1,39 Å. Dans les calculs E.H.T. et C.N.D.O. beaucoup plus sensibles aux variations de géométrie, nous nous sommes fixé une longueur plus courte (1,36 Å) pour la liaison C-CH_2 exocyclique, ceci en tenant compte des travaux de SRENGER (*202*) sur le dimère de la méthylène-2 méthyl-3 benzothiazoline.

La base B : étant évidemment la même pour chaque sel quaternaire, la participation énergétique du couple (B:, BH^+) est constante dans la série et nous ne la ferons pas intervenir dans les calculs. On voit donc que pour l'équilibre (66) écrit dans le sens indiqué, la différence d'énergie calculée,

$$\Delta E_T = E_T \text{ (anhydrobase)} - E_T \text{ (sel quaternaire)} \qquad (69)$$

devrait varier dans le même sens que le pK expérimental.

1°) SPECTRES D'ABSORPTION DES ANHYDROBASES MONOMERES :

Les résultats de la méthode PARISER-PARR-POPLE sont confrontés aux données expérimentales dans le Tableau XXIII. Dans le cas des bases éthylidènes, la spectroscopie R.M.N. laisse supposer la présence de deux isomères géométriques (*357*) ; sur des composés de structure comparable, HASSAN et CASY (*358*) étaient arrivés à la même conclusion expérimentale. Nous avons donc systématiquement envisagé les deux cas mais nous ne rapportons ici que les résultats théoriques d'un seul isomère par base, car les spectres d'absorption calculés ne diffèrent entre eux que de 0,02 eV, au maximum, sur chaque transition.

Le spectre UV de la méthylène-2 méthyl-1 dihydro-1,2 pyridine reporté dans le Tableau XXIII est celui enregistré par SEIFFERT et MANTSCH (*359*), lequel diffère de celui obtenu en 1949 par ANDERSON et SEEGER (*360*). On sait en effet la difficulté d'obtention de ces anhydrobases à un haut degré de pureté (*232, 357, 361, 362*), aussi avons-nous préféré les résultats de la référence (*359*) du fait des conditions expérimentales plus strictes.

TABLEAU XXIII : Spectres d'absorption électronique de quelques anhydrobases monomères de structure hexagonale (méthode P.P.P.).

BASE n° (*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV) (**)	(ε)
BM 2	3,11	(0,157)	0,761	- 168°	3,16	(-)
	4,81	(0,457)	1,041	- 30°	4,53	(-)
	6,13	(0,166)	0,556	- 167°		
	6,21	(0,600)	1,050	- 64°		
	6,88	(0,354)	0,767	- 41°	(a)	
BM 2a	2,97	(0,155)	0,773	- 170°		
	4,74	(0,492)	1,089	- 29°		
	6,06	(0,167)	0,560	- 137°		
	6,10	(0,526)	0,993	+ 124°		
	6,84	(0,342)	0,756	- 37°		
BM 4	3,38	(0,006)	0,140	Ox		
	4,33	(0,801)	1,453	Oy		
	6,04	(0,081)	0,392	Ox		
	6,37	(0,173)	0,558	Oy		
	6,93	(0,778)	1,133	Oy		
BM 4a	3,26	(0,003)	0,098	+ 177°		
	4,24	(0,842)	1,507	+ 91°	4,21	(-)
	6,10	(0,082)	0,392	Ox		
	6,28	(0,161)	0,541	- 88°		
	6,79	(0,588)	0,994	- 88°	(b)	

.../...

TABLEAU XXIII (suite)

BASE n° (*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV) (**)	(ε)
BM 13	3,32	(0,371)	1,129	+ 176°	3,20	(7500)
	4,20	(0,017)	0,213	+ 156°	3,90-4,08	(8850)
	5,06	(1,248)	1,679	+ 151°	4,80	(-)
	5,19	(0,005)	0,102	+ 151°		
	5,44	(0,061)	0,357	+ 144°		
	6,28	(0,530)	0,981	+ 35°		
	6,40	(0,043)	0,276	+ 47°		
	6,49	(0,378)	0,816	+ 73°	(c)	
BM 13a	3,20	(0,368)	1,146	+ 175°	3,03	(2000)
	4,13	(0,043)	0,346	+ 158°	3,88	(3750)
	4,99	(1,174)	1,639	+ 151°		
	5,14	(0,101)	0,474	+ 154°		
	5,40	(0,014)	0,170	+ 114°		
	6,22	(0,426)	0,885	+ 32°		
	6,40	(0,220)	0,627	+ 54°		
	6,41	(0,246)	0,662	- 107°		
	6,78	(0,089)	0,386	- 104°	(d)	
BM 15	3,87	(0,091)	0,519	+ 51°		
	3,90	(0,283)	0,911	+ 67°		
	4,72	(0,492)	1,091	Oy		
	5,22	(0,162)	0,595	- 6°		
	5,39	(0,068)	0,380	+ 151°		
	6,10	(0,618)	1,076	+ 7°		
	6,36	(0,043)	0,279	+ 172°		
	6,43	(0,031)	0,233	+ 38°		
	6,81	(0,509)	0,924	- 30°		

.../...

TABLEAU XXIII (fin)

BASE n° (*)	ΔE_{calc} (eV) (*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV) (**) (ε)
BM 15a	3,73 (0,019)	0,244	+ 39°	3,25 (?) (-)
	3,80 (0,364)	1,046	+ 64°	
	4,63 (0,513)	1,126	- 88°	4,68 (-)
	5,18 (0,159)	0,591	- 8°	
	5,42 (0,049)	0,321	+ 139°	
	6,11 (0,492)	0,960	+ 9°	
	6,28 (0,179)	0,570	Ox	
	6,42 (0,039)	0,263	+ 38°	
	6,79 (0,391)	0,811	- 28°	
	6,97 (1,190)	1,397	Oy	(e)

(*) A chaque anhydrobases monomère est associé le numéro du sel quaternaire correspondant :

BM 2 : méthylène-2 méthyl-1 dihydro-1,2 pyridine ;

BM 4 : méthylène-4 méthyl-1 dihydro-1,4 pyridine ;

BM 13 : méthylène-2 méthyl-1 dihydro-1,2 quinoléine ;

BM 15 : méthylène-4 méthyl-1 dihydro-1,4 quinoléine.

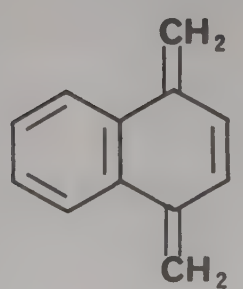
L'indice "a" est attaché aux bases éthylidènes correspondantes.

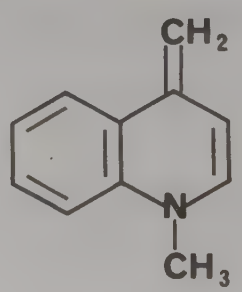
(**) Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale :

(a) SEIFFERT et MANTSCH (*359*) ; (b) éther de pétrole, METZGER et coll. (*362*) ; (c) pyridine, METZGER et coll. (*232*) ; (d) CH_2Cl_2, METZGER et coll. (*365*) ; (e) éther, METZGER et coll. (*357*).

Comparés à ceux de SEIFFERT et MANTSCH (*359*) et à ceux de YOSHIDA et KOBAYASHI (*77*), nos résultats théoriques sont très satisfaisants. Dans le cas de la base monomère correspondant au diméthyl-1,2 pyridinium, la seconde transition est observée à 4,53 eV ; nous l'obtenons théoriquement à 4,81 eV mais ni le modèle V.E.S.C.F. ni le procédé dit "à β variable" n'améliorent ce résultat puisqu'ils localisent respectivement cette transition à 4,81 eV (*77*) et 4,83 eV (*359*).

Le spectre UV de l'éthylidène-4 méthyl-1 dihydro-1,4 quinoleine enregistré dans l'éther par METZGER et coll. (*357*) met en évidence la présence de deux bandes, l'une située à 382 nm (3,25 eV), l'autre à 265 nm (4,68 eV). Si la transition à 4,68 eV est bien retrouvée théoriquement, il n'en est pas de même pour la transition d'énergie minimum ; le calcul prévoit en effet la présence de deux transitions dont l'une de force oscillatrice assez élevée vers 330 nm. A notre avis, la première bande observée est due non pas à l'anhydrobase monomère mais à son dimère. En effet, le premier massif d'absorption de l'anhydrobase dimère se situe à 380 nm dans l'éthylate de sodium (*357*) ; l'étude R.M.N. confirme, d'autre part, l'existence d'un équilibre entre les deux formes (*357*). Signalons enfin que le composé (A), qui présente une certaine analogie de structure avec la méthylène-4 méthyl-1 dihydro-1,4 quinoléine (B) :

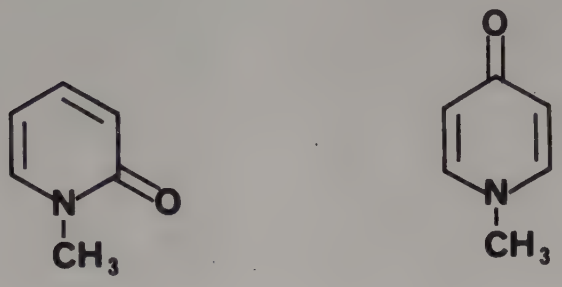




n'absorbe pas au-delà de 330 nm (*363*).

On remarque, ce qui est particulièrement intéressant, que les spectres d'absorption électronique des bases sont très différents suivant la position en - 2 ou - 4 du groupement méthylène ; les premiers composés absorbent à une longueur d'onde plus élevée que les seconds, et la nature même des transitions est différente. En effet, la première transition est

essentiellement composée de la configuration $\phi_{n,n+1}$ lorsque le groupement est fixé sur l'atome de carbone situé en α de l'azote, et de la configuration $\phi_{n,n+2}$ dans le cas du dérivé en para. Ces différences spectrales sont d'ailleurs tout-à-fait comparables à celles observées et calculées dans le cas des pyridones N-méthylés (*364*) :



La première bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du composé oxo-2 est, en effet, située à plus grande longueur d'onde que celle de l'oxo-4.

Enfin, confirmant l'effet bathochrome généralement observé lors d'une substitution par un groupement méthyle, le calcul prévoit un déplacement de la première transition d'environ 0,14 eV vers le rouge lorsqu'on passe d'une base méthylène à la base éthylidène homologue.

2°) DIAGRAMMES ELECTRONIQUES ET CALCUL des pK :

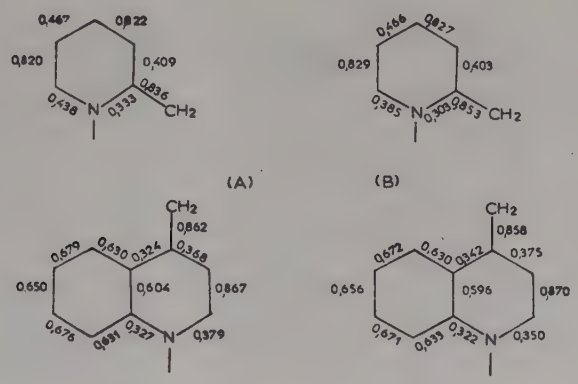
Dans le cas des méthodes semi-empiriques, et précisément de la méthode P.P.P., on étudie les spectres d'absorption électronique en ajustant certains paramètres, en particulier les intégrales d'échange $\beta_{\mu\nu}$ sur les transitions. Mais si nous nous intéressons aux énergies de l'état fondamental, les valeurs ajustées de ces intégrales conduisent inévitablement à des énergies de liaison trop élevées (*20*). Il faudrait donc, en toute rigueur, si l'on veut calculer des propriétés liées à l'état fondamental des molécules, choisir les paramètres de manière à rendre compte de quelques propriétés de cet état. En fait, nous nous proposons ici non point de calculer des valeurs énergétiques absolues mais de chercher un ordre de stabilité relatif de quelques composés d'une même série. Aussi suivons-nous la même démarche que celle de PHAN-TAN-LUU et coll. (*154*) dans leur étude théorique de la force basique des thiazoles.

ABLEAU XXIV : pK de formation des anhydrobases monomères et données énergétiques obtenues par la méthode P.P.P. Les sels quaternaires ont été calculés à partir des modèles (I) et (II).

COMPOSE (*)	Modèle de calcul du sel	E_{elec} (eV)	E_R (eV)	E_{solv} (eV)	$\Delta(E_{elec} + E_R)$ (eV)	ΔE_T (eV)	pK_{exp} (261)
BM2		- 335,672	+ 180,630	- 0,637			
2	I	- 384,217	+ 207,875	- 2,521	21,300	23,184	24,8
	II	- 375,647	+ 206,955	- 3,411	13,650	16,424	
BM4		- 331,108	+ 176,220	- 0,538			
4	I	- 375,676	+ 199,309	- 2,570	21,479	23,511	25,0
	II	- 368,388	+ 199,681	- 3,488	13,819	16,769	
BM13		- 537,983	+ 330,295	- 0,473			
13	I	- 593,874	+ 365,136	- 2,251	21,050	22,828	19,7
	II	- 585,181	+ 364,113	- 3,198	13,380	16,105	
BM15		- 536,050	+ 328,411	- 0,445			
15	I	- 590,394	+ 361,630	- 2,310	21,125	22,990	20,6
	II	- 582,857	+ 361,771	- 3,295	13,447	16,297	

*) A chaque base-méthylène est associé le numéro du sel quaternaire correspondant.

Les diagrammes électroniques obtenus pour l'état fondamental des bases méthylènes mettent en évidence une charge nette très négative sur le carbone méthylénique et une structure fortement diénique de la partie hétérocyclique ; dans le cas des bases dérivées des ions quinaldinium et lépidinium, l'alternance des doubles et simples liaisons n'affecte pas le cycle benzénique qui garde sa structure aromatique. La R.M.N. semble confirmer qualitativement ces résultats (*357*). Notons encore une fois la grande similitude des indices de liaison mobile obtenus à partir des méthodes C.N.D.O. (A) et P.P.P. (B) :



Le Tableau XXIV regroupe les valeurs des pK expérimentaux de formation des anhydrobases monomères (*261*) et les données énergétiques obtenues par la méthode P.P.P. Il ne peut être question de tirer des conclusions hâtives, compte tenu du nombre réduit de résultats expérimentaux ; il est toutefois particulièrement satisfaisant de constater que l'on retrouve exactement l'ordre relatif des pK, et ceci quel que soit le modèle envisagé (I ou II) pour le calcul des sels quaternaires. L'énergie de solvatation des hétérocycloammoniums atteint des valeurs non négligeables, ce qui était prévisible du fait de la présence d'une charge, mais l'introduction du terme E_{solv} dans les calculs énergétiques P.P.P. ne modifie pas l'ordre théorique des pK.

Les énergies totales E.H.T. et C.N.D.O./2 sont regroupées dans les Tableaux XXV et XXVII. Si on affecte aux couples (sel-anhydrobase) les numéros correspondants aux sels quaternaires, l'ordre expérimental des pK croissants est le suivant :

13, 15, 2, 4

Dans le cadre du modèle géométrique de BAK, les deux méthodes σ-π rendent correctement compte des données expérimentales si l'on n'inclut pas

TABLEAU XXV : pK de formation des anhydrobases monomères et données énergétiques obtenues par la méthode E.H.T.

COMPOSE	Géométrie du sel	E_{elec} (eV)	ΔE_{elec} (eV)	pK_{exp} (*261*)
BM2		- 748,582		
2	idéale	- 756,002	7,420	24,8
	BAK	- 755,775	7,193	
BM4		- 748,789		
4	idéale	- 756,133	7,344	25,0
	BAK	- 755,993	7,204	
BM13		- 1065,849		
13	idéale	- 1073,086	7,237	19,7
	BAK	- 1072,685	6,836	
BM15		- 1065,762		
15	idéale	- 1072,859	7,097	20,6
	BAK	- 1072,645	6,883	

TABLEAU XXVI : pK de formation des anhydrobases monomères et résultats E.H.T. et C.N.D.O./2 : ε_n est l'énergie de l'orbitale-frontière de la base ; q_n^{π} (C) et $q^{\sigma+\pi}$ (C) sont respectivement la densité-frontière et la charge totale du carbone méthylénique.

Base-méthylène	E.H.T.			C.N.D.O./2			pK_{exp} (*261*)
	ε_n (eV)	q_n^{π} (C)	$q^{\sigma+\pi}$ (C)	ε_n (eV)	q_n^{π} (C)	$q^{\sigma+\pi}$ (C)	
BM2	- 11,270	0,969	4,641	- 8,903	0,766	4,223	24,8
BM4	- 11,302	1,028	4,598	- 8,759	0,774	4,164	25,0
BM13	- 11,409	0,876	4,561	- 9,268	0,689	4,190	19,7
BM15	- 11,364	0,858	4,527	- 9,064	0,650	4,140	20,6

TABLEAU XXVII : pK de formation des anhydrobases monomères et données énergétiques obtenues par la méthode C.N.D.O./2

COMPOSE	Géométrie du sel	E_{elec} (eV)	$(E_{elec} + E_R)$ (eV)	E_{solv} (eV)	$\Delta(E_{elec} + E_R)$ (eV)	ΔE_T (eV)	pK_{exp} (*261*)
BM2		- 6867,497	- 1854,057	- 0,988			
2	idéale	- 7062,723	- 1871,866	- 0,946	17,809	17,767	24,8
	BAK	- 7102,654	- 1871,776	- 0,932	17,719	17,663	
BM4		- 6780,765	- 1853,817	- 0,614			
4	idéale	- 6965,812	- 1871,760	- 0,929	17,943	18,258	25,0
	BAK	- 6987,963	- 1871,830	- 0,927	18,013	18,326	
BM13		- 11722,751	- 2670,710	- 1,012			
13	idéale	- 11953,826	- 2688,198	- 1,070	17,488	17,546	19,7
	BAK	- 12021,242	- 2687,913	- 1,012	17,203	17,203	
BM15		- 11732,302	- 2670,474	- 0,673			
15	idéale	- 11968,819	- 2687,953	- 1,038	17,479	17,844	20,6
	BAK	- 12007,501	- 2687,885	- 1,003	17,411	17,741	

le terme de solvatation. A partir du modèle géométrique idëal, la C.N.D.O. conduit à un ordre incorrect dans lequel les places respectives des ions quinaldinium et lépidinium sont inversées, soit :

15, 13, 2, 4

Mais, quelle que soit la géométrie utilisée, le terme E_{solv} a une influence désastreuse sur les résultats C.N.D.O. puisqu'il inverse les positions de couples (sel-base) dont les pK sont largement différents :

13, 2, 15, 4

Comme l'orbitale-frontière ψ_n des anhydrobases est de symétrie π et qu'elle est, de plus, très localisée sur l'atome de carbone méthylénique, il nous a paru intéressant de voir dans quelle mesure l'ordre croissant des densités-frontière de charge pouvait être corrélé avec l'ordre croissant des pK. En fait, les deux méthodes σ-π, dans les deux modèles géométriques, conduisent au même ordre incorrect (Tableau XXVI) :

15, 13, 2, 4

Dans cette étude, la méthode P.P.P. se révèle donc être la plus satisfaisante puisqu'elle permet non seulement d'obtenir avec une bonne précision les spectres d'absorption électronique des bases monomères mais encore de retrouver l'ordre correct des pK de formation des anhydrobases. Le choix de la géométrie moléculaire a une très grande influence sur les résultats σ-π, mais le faible nombre de données expérimentales limite quelque peu nos conclusions.

CHAPITRE III

SELS QUATERNAIRES A STRUCTURE PENTAGONALE

A - SELS DE THIAZOLIUM, DE SELENAZOLIUM ET D'OXAZOLIUM :

1°) LES BASES BENZOTHIAZOLIQUES :

Si, comme nous l'avons indiqué dans notre analyse bibliographique, le benzothiazole a fait l'objet de nombreux mémoires théoriques, l'influence de groupements fonctionnels substituants sur les propriétés physico-chimiques de ce composé ne semble pas avoir été étudiée. Dans le cadre de la méthode P.P.P., et mis à part les cas du benzène et de la pyridine substitués (*36, 40, 45, 78, 79, 108-110, 116, 366-375*), ce genre d'étude n'a que rarement été envisagée (*41, 42, 376, 377*).

Il nous a donc paru intéressant d'inclure dans ce travail nos résultats concernant diverses bases benzothiazoliques substituées et ce, en particulier, dans le but de retrouver théoriquement les relations existant entre les spectres d'absorption électronique de ces molécules et ceux des sels quaternaires correspondants.

La géométrie de ces bases a été prise identique à celle des hétérocycloammoniums qui en dérivent. La méthode PARISER-PARR-POPLE a été utilisée dans son schéma classique.

Dans le cas de l'atome de soufre, une paramétrisation empirique ajustée sur la spectroscopie UV a été proposée par FABIAN, MEHLHORN et ZAHRADNIK (*28, 37*) ; elle consiste à réduire les intégrales monocentriques W_S et γ_{SS} qui prennent alors, respectivement, les valeurs de - 20,00 eV et 10,84 eV. Les divers résultats théoriques auxquels conduit cette paramétrisation seront systématiquement comparés à ceux obtenus à partir d'intégrales évaluées d'une manière semi-empirique.

Si l'on considère, d'autre part, pour le groupement nitro un modèle dans lequel l'atome d'azote participe au système π par deux électrons et chaque oxygène par un seul électron (*41, 42, 56*),les énergies de transitions calculées sont situées à une bien trop grande longueur d'onde. Il semblerait que cette paramétrisation accentue trop le caractère électroattracteur du groupement NO_2 dans les états excités au détriment de celui de l'atome d'azote thiazolique. A l'appui de cette hypothèse, et comme nous le verrons ultérieurement, ce modèle conduit à une excellente estimation des spectres des nitro-benzothiazolium et nitro-benzimidazolium ; dans le cas des sels

quaternaires, il y aurait, par conséquent, une compensation des effets puisque l'atome d'azote est alors bien plus fortement électroattracteur.

Pratiquement tous les auteurs ayant calculé des dérivés nitrés, par des méthodes de type A.S.M.O.-S.C.F. "π", se sont heurtés au même problème. La plupart d'entre eux (*41, 42, 378*) proposent de réajuster simplement les intégrales monocentriques relatives aux atomes d'azote et d'oxygène. Nous nous sommes fixés, pour notre part, de n'utiliser qu'un seul jeu de paramètres semi-empiriques, quel que soit le composé envisagé. FARMINER et coll. (*377*) ont récemment proposé un modèle dans lequel, par analogie avec l'anion isoélectronique carboxylate, l'azote ne participe au système π que par un seul électron, la contribution totale des deux atomes d'oxygène équivalents étant de trois électrons. Une première série d'essais basée sur ce modèle montre que si les spectres théoriques sont améliorés, les diagrammes électroniques obtenus pour l'état fondamental sont inacceptables, ce qui était prévisible.

Plus intéressante quant aux résultats nous paraît la proposition de BONNAFOUS et LABARRE (*379, 380*) qui, pour rendre compte de la répulsion électronique qui s'exerce entre les doublets libres des atomes d'oxygène hybridés en sp^2, introduisent arbitrairement dans le calcul une intégrale d'échange β_{OO} positive. La valeur de + 1,93 eV précédemment utilisée par ces auteurs a depuis été atténuée par les résultats d'un calcul C.N.D.O./S. du nitroéthylène (*381*) puisque celui-ci conduit à attribuer la valeur de 1,66 eV à cette intégrale (*382*).

Tous les dérivés nitrés envisagés dans ce mémoire seront donc calculés à partir des intégrales semi-empiriques classiques (cf. Tableaux IV et V), avec et sans introduction de l'intégrale d'échange β_{OO}.

a- Diagrammes électroniques à l'état fondamental :

La paramétrisation de l'atome de soufre a une influence non négligeable sur les diagrammes de charges à l'état fondamental mais le sens de variation est identique, quel que soit le composé de la série. Notons que les paramètres proposés par FABIAN conduisent à la plus grande délocalisation du doublet π du soufre, la charge nette de cet atome étant d'environ + 0,260, alors qu'elle n'atteint que + 0,180 à partir des intégrales évaluées selon le procédé semi-empirique classique.

La charge π obtenue pour l'azote est sensiblement identique à celle d'un azote pyridinique. HERBINSON-EVANS et RICHARDS (*293*), MATHIAS (*383*) puis WITANOWSKI et coll. (*150*) ont déterminé expérimentalement le déplacement chimique $\delta_{^{14}N}$ dans les cas du benzothiazole et de son dérivé nitré en 6. L'introduction du groupement NO_2 entraîne un déplacement vers les champs forts du signal correspondant à l'azote endocyclique. Nos calculs n'ont mis en évidence aucune variation significative de la charge nette de cet atome, pouvant corroborer ces observations. Une valeur non nulle pour l'intégrale d'échange β_{OO} ne modifie pas ce résultat.

La charge π nette largement positive obtenue pour l'atome de carbone C_2 est en bon accord avec le fait que l'amination du benzothiazole a lieu sur cette position (*384*). Bien plus, le déplacement chimique du proton fixé sur cet atome est fortement déblindé (*385*, *386*).

Plusieurs auteurs (*104*, *387*, *388*) ont mis en évidence une relation linéaire empirique entre le déplacement chimique des protons d'un groupement méthyle et la charge π portée par l'atome de carbone substitué par ce groupement. Nous nous sommes reportés aux données expérimentales de DI MODICA et coll. (*389*), lesquelles ont l'avantage sur celles de KATRITZKY et TAKEUCHI (*390*) d'avoir été extrapolées à dilution infinie. Quant aux travaux de GUGLIELMETTI et coll. (*391*), ils sont relatifs aux dérivés éthylés en 2.

Nos calculs rendent compte d'une manière très satisfaisante de l'influence de divers groupements fonctionnels fixés en position 5 ou 6 du cycle benzothiazolique. (Tableau XXVIII). L'ordre décroissant des déplacements chimiques δ_{CH_3} correspond au schéma suivant :

$6\text{-}NO_2 > 5\text{-}NO_2 > 5\text{-}Cl > 5\text{-}MeO = 5\text{-}Me >$ Non subst. $> 6\text{-}Me > 6\text{-}MeO > 6\text{-}NH_2$

Par comparaison, l'ordre décroissant des charges nettes $q^*_{C_2}$ est le suivant :

$6\text{-}NO_2 > 5\text{-}NO_2 >$ Non subst. $\simeq 5\text{-}Cl = 5\text{-}MeO = 5\text{-}Me > 6\text{-}Me > 6\text{-}MeO > 6\text{-}NH_2$

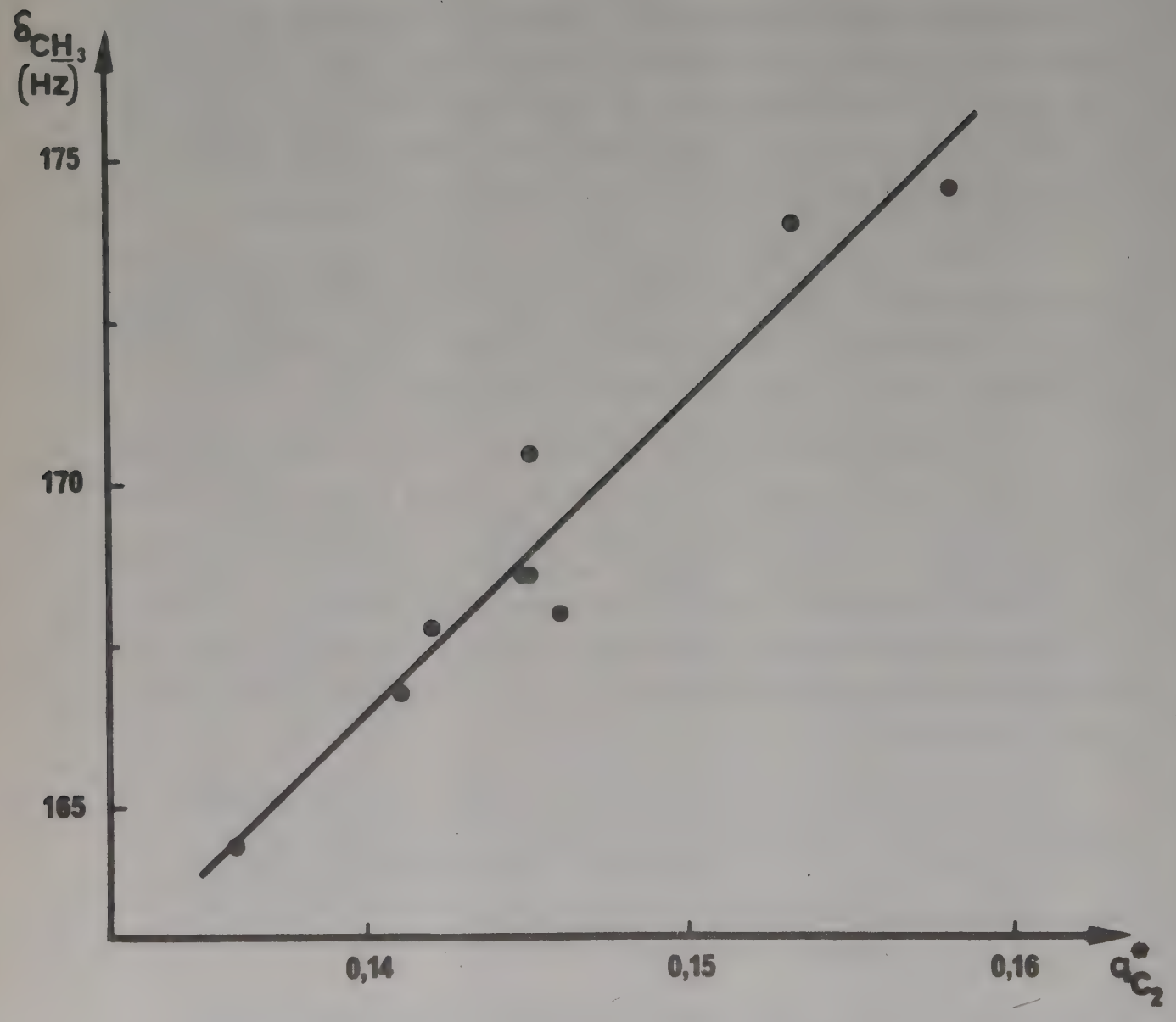


Figure 13 : Corrélation entre le deplacement chimique des protons du groupement méthyle de divers méthyl-2 benzothiazoles substitués et la charge nette q_{C_2} de l'atome de carbone 2 (méthode P.P.P., paramètres classiques).

TABLEAU XXVIII : Déplacement chimique à dilution infinie dans $CDCl_3$ des protons du groupement méthyle fixé en position 2 et charge nette $q^*_{C_2}$ attachée à l'atome de carbone 2 pour divers méthyl-2 benzothiazoles substitués en position 5 ou 6

Méthyl-2 Benzothiazole	δ_{CH_3} (Hz) (*389*)	δ_{CH_3} (ppm)	$q^*_{C_2}$	
			Paramètres PPP classiques	Paramètres de FABIAN
6-NO_2	174,5	2,91	0,163 0,158 (*)	0,129 0,125 (*)
5-NO_2	174,0	2,90	0,155 0,153 (*)	0,121 0,119 (*)
5-Cl	170,5	2,84	0,145	0,111
5-OMe	168,6	2,81	0,145	0,111
-	168,0	2,80	0,146	0,112
5-Me	168,6	2,81	0,145	0,111
6-Me	167,8	2,80	0,142	0,109
6-OMe	166,8	2,78	0,141	0,108
6-NH_2	164,4	2,74	0,136	0,103

(*) *Avec inclusion de l'intégrale d'échange* β_{OO} = + 1,66 eV.

Bien que la variation maximale de la charge nette $q^*_{C_2}$ soit de 0,027 électron pour la variation correspondante $\Delta\delta_{CH_3}$ de 0,17 ppm, un calcul de régression linéaire aboutit aux résultats suivants :

$$\delta_{CH_3} \text{ (Hz)} = 484,62\ q^*_{C_2} + 98,65 \qquad (70)$$

Ecart-type sur la variable : 53,80 (Fig. 13)
Ecart-type sur la constante : 8,39
Coefficient de régression : R = 0,959

La paramétrisation de FABIAN pour l'atome de soufre et la non considération de l'intégrale d'échange β_{00} ne modifient que très peu le coefficient de régression.

b- Moments dipolaires :

Le Tableau XXIX donne une comparaison des moments dipolaires théoriques, calculés dans l'approximation des charges ponctuelles, avec quelques valeurs expérimentales déterminées par différents auteurs (*392-394*).

TABLEAU XXIX : Valeurs expérimentales et théoriques (en Debye) des moments dipolaires de benzothiazoles substitués. Les calculs P.P.P. ont été effectués (A) avec les paramètres évalués de manière semi-empirique, (B) avec les paramètres "optimisés" pour l'atome de soufre.

BENZOTHIAZOLE	μ^{π}_{calc} (D)		μ^{σ}_{calc} (D)	$\mu^{\sigma+\pi}_{calc}$ (D)		μ_{exp} (D)	
	(A)	(B)		(A)	(B)		
-	2,73	3,45	0,26	2,48	3,20	1,45[a,b]	1,42[c]
Méthyl-2	3,08	3,73	0,33	2,77	3,43	1,21[b]	1,33[c]
Diméthyl-2,5	2,72	3,38					
Diméthyl-2,6	2,94	3,61					
Méthyl-2 méthoxy-5	2,54	3,21					
Méthyl-2 méthoxy-6	2,89	3,56					
Méthyl-2 chloro-5	2,76	3,42					
Méthyl-2 chloro-6	2,96	3,62					
Méthyl-2 amino-6	2,84	3,50					
Méthyl-2 cyano-6	3,98	4,51					
Méthyl-2 nitro-5	6,48 5,52(*)	7,16 6,18(*)					
Méthyl-2 nitro-6	5,54 4,64(*)	5,97 4,89(*)					

a : Réf. *392* ; b : Réf. *393* ; c : Réf. *394*

(*) *avec inclusion de l'intégrale d'échange* β_{00} = + 1,66 eV

Les charges σ calculées par la méthode de DEL RE conduisent à une composante μ^{σ} de faible intensité, mais l'utilisation des paramètres proposés par BERTHOD et PULLMAN (*189*) pour un azote dans l'état d'hybridation tr^2 tr tr π n'introduit pas d'amélioration significative. La valeur élevée obtenue pour la composante μ^{π} est peut-être responsable de la surestimation du moment total. Le calcul "tous électrons de valence" effectué par GELUS et coll. (*155*) attribue au benzothiazole un moment dipolaire total de 3,51 D, résultat en plus grand désaccord avec l'expérience que le nôtre.

On constate une diminution sensible du moment dipolaire lorsqu'on passe du benzothiazole à son homologue méthylé en position 2. L'allure de cette variation est comparable à celle que l'on observe en passant de la quinoléine (2,18 D) à la quinaldine (1,86 D). Notre calcul aboutit au résultat inverse, car l'introduction du substituant entraîne une augmentation de la composante μ^{π} calculée. VINCENT et coll. (*152*), dont la démarche théorique était identique à la nôtre, avaient rencontré la même divergence dans le calcul des moments dipolaires du thiazole, du thiophène et de leurs homologues méthylés. Ces divergences peuvent être expliquées tant par l'ignorance de la géométrie exacte de ces molécules que par l'imprécision dans la paramétrisation du groupement méthyle, et ce d'autant plus que l'évaluation des charges σ a été faite indépendemment du calcul π.

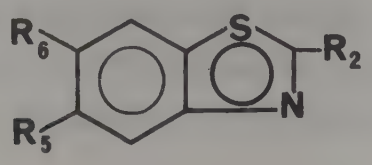
c- Potentiels d'ionisation :

Nous avons mesuré (*395*) par spectroscopie photoélectronique les potentiels d'apparition de divers benzothiazoles substitués en position 6. Les valeurs expérimentales des potentiels verticaux sont confrontées dans le Tableau XXX aux valeurs calculées par application du théorème de KOOPMANS (*275*).

L'examen de la structure fine des spectres permet d'associer, dans chaque cas, la première bande à l'arrachement d'un électron de type π. La comparaison avec les résultats de la méthode P.P.P. est donc possible.

COLLIN et NAGELS (*396*) ont proposé une valeur de 8,65 eV pour le potentiel d'ionisation du benzothiazole, sur la base d'une étude du complexe de transfert de charge formé par ce composé en présence d'iode.

TABLEAU XXX : Valeurs mesurées par spectroscopie photoélectronique du premier potentiel d'ionisation vertical de divers benzothiazoles substitués. Les calculs P.P.P. ont été effectués : (A) selon la paramétrisation classique ; (B) avec les paramètres de FABIAN pour le soufre.



R_2	R_5	R_6	P.I.$_{vert.}$ observé (eV)	P.I. calculé (eV)	
				(A)	(B)
H	H	H	8,80	9,53	9,29
CH_3	H	H	8,70	9,40	9,21
CH_3	H	C ≡ N	9,10	9,51	9,33
CH_3	H	NO_2	9,10	9,91 9,76(*)	9,68 9,66(*)
CH_3	H	Cl	8,50	9,26	9,10
CH_3	H	NH_2	7,85	8,88	8,77
CH_3	H	CH_3		9,23	9,08
CH_3	H	OCH_3		9,18	9,03
CH_3	NO_2	H		9,83 9,72(*)	9,64 9,53(*)
CH_3	Cl	H		9,37	9,16
CH_3	CH_3	H		9,36	9,16
CH_3	OCH_3	H		9,35	9,13

(*) *avec inclusion de l'intégrale* β_{00} = + 1,66 eV

Bien que ce mode de détermination soit délicat, la valeur proposée est en très bon accord avec les résultats de nos mesures.

L'influence des divers substituants est, d'autre part, tout à fait cohérente avec celle observée par la méthode S.P.E. en série aromatique (*397, 398*). L'introduction sur le méthyl-2 benzothiazole d'un groupement cyano ou nitro en position 6 élève fortement son potentiel d'ionisation. Le sens de cette variation est bien retrouvé théoriquement, bien que sous-estimé dans le cas du groupement $C^{-}\equiv N$. Ceci peut être dû au fait que nous n'avons pris en considération dans le calcul que le système π formé par les orbitales p_z, négligeant ainsi la participation du système p_y-p'_y de ce groupement.

Les substituants méthyle, chloro, méthoxy et surtout amino déplacent, par contre, le potentiel vers les valeurs plus basses. On notera plus particulièrement que l'introduction du groupement NH_2 sur le cycle benzothiazolique s'accompagne d'une diminution de P.I. de 0,85 eV contre 1,36 eV pour la même substitution en série benzénique (*397*).

Enfin, et d'une manière générale, la paramétrisation "optimisée" proposée par FABIAN pour l'atome de soufre donne la meilleure estimation absolue des potentiels d'ionisation.

Signalons que les techniques d'oxydation voltampérométrique et de réduction polarographique n'ont été jusqu'ici utilisées que dans le cas de benzothiazoles substitués en position 2 (*399-402*).

d- Spectres d'absorption électronique :

Le spectre UV du benzothiazole en solution dans le n-hexane présente quatre bandes distinctes (*403*). Par analogie avec les spectres du thionaphthène et du naphthalène (*404*, *405*), on peut associer, dans la notation de CLAR, la première bande à la transition α. Cette transition résulte effectivement, d'après nos calculs, de l'interaction des configurations $\phi_{n-1,n+1}$ et $\phi_{n,n+2}$, mais l'angle de polarisation obtenu par rapport au grand axe de la molécule est d'environ 90°. Notons que LOUSTAUNEAU (*406*) a attribué expérimentalement à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ singulet-singulet de plus faible énergie du thionaphthène un angle de polarisation d'environ 130°, dans le même référentiel.

La seconde bande située vers 250 nm est par conséquent de type p. D'après l'analyse de l'interaction de configurations, elle correspondrait presque exclusivement au saut d'un électron de la plus haute O.M. occupée à la plus basse vide. Enfin, les bandes de forte absorption et situées à courte longueur d'onde sont respectivement des types β et β'.

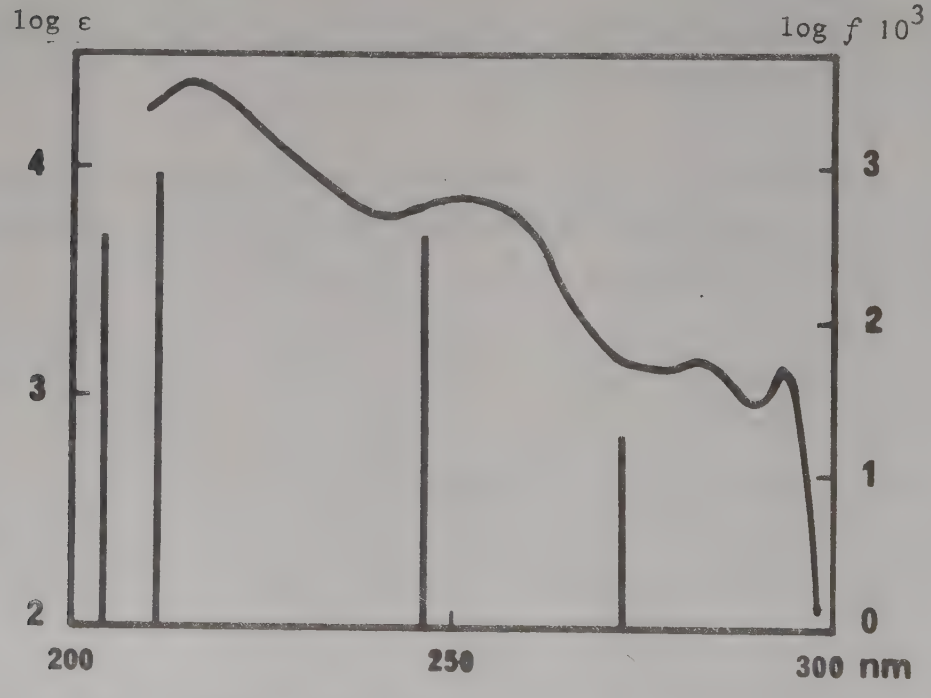
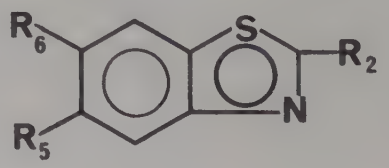


Figure 14 : Spectre d'absorption électronique du méthyl-2 benzothiazole mesuré dans l'éthanol (*241*) et calculé par la méthode P.P.P. (paramètres du soufre de FABIAN).

TABLEAU XXXI : Spectres d'absorption électronique de divers benzothiazoles substitués. Les calculs P.P.P. ont été effectués : (A) avec les paramètres semi-empiriques habituels ; (B) avec les paramètres optimisés pour l'atome de soufre.



R_2	R_5	R_6	(A) ΔE_{calc} (eV)	(A) (f)	(A) Moment de transition	(A) θ_{pol}*	(B) ΔE_{calc} (eV)	(B) (f)	(B) Moment de transition	(B) θ_{pol}*	$\Delta E_{exp.}$ (eV)	(ε)
H	H	H	4,60	(0,012)	0,176	115°	4,57	(0,027)	0,260	86°	4,35	(1780)
			5,18	(0,507)	1,058	- 168°	5,06	(0,343)	0,881	- 149°	4,96	(4990)
			5,97	(0,509)	0,986	125°	5,91	(0,851)	1,282	150°	5,74	(15940)
			6,32	(0,425)	0,877	15°	6,07	(0,319)	0,774	- 150°	6,25	(23500)
			6,51	(0,163)	0,536	146°	6,45	(0,145)	0,507	116°		
			6,85	(0,553)	0,960	32°	6,62	(0,501)	0,930	- 153°	(a)	
							6,82	(0,122)	0,451	71°		
CH_3	H	H	4,61	(0,011)	0,162	136°	4,57	(0,018)	0,210	98°	4,39	(1450)
			5,15	(0,563)	1,118	- 171°	5,05	(0,378)	0,924	- 154°	4,94	(7270)
			5,98	(0,519)	0,996	126°	5,88	(0,868)	1,299	149°	5,66	(24610)
			6,33	(0,462)	0,913	20°	6,08	(0,345)	0,805	30°		
			6,50	(0,149)	0,512	136°	6,49	(0,173)	0,552	102°		
			6,84	(0,484)	0,899	31°	6,60	(0,485)	0,916	- 155°	(b)	
							6,79	(0,077)	0,359	73°		

TABLEAU XXXI (suite)

R_2	R_5	R_6	(A) ΔE_{calc} (eV) (f)	(A) Moment de transition	(A) θ_{pol}*	(B) ΔE_{calc} (eV) (f)	(B) Moment de transition	(B) θ_{pol}*	$\Delta E_{exp.}$ (eV) (ε)
CH_3	H	NH_2	4,49 (0,042)	0,328	13°	4,47 (0,023)	0,242	5°	4,47 (10000)
			4,91 (0,598)	1,180	2°	4,88 (0,466)	1,044	- 164°	5,17 (9260)
			5,87 (0,442)	0,928	112°	5,74 (0,705)	1,185	134°	5,57 (23900)
			6,25 (0,283)	0,719	- 134°	6,06 (0,519)	0,989	24°	
			6,44 (0,556)	0,993	165°	6,38 (0,304)	0,738	132°	
			6,84 (0,286)	0,692	- 6°	6,53 (0,163)	0,534	28°	(b)
			6,92 (0,335)	0,744	- 120°	6,73 (0,312)	0,728	36°	
CH_3	H	Cl	4,59 (0,013)	0,180	159°	4,56 (0,012)	0,171	117°	4,34 (1210)
			5,08 (0,582)	1,144	- 172°	5,01 (0,411)	0,969	- 157°	4,83 (9020)
			5,95 (0,495)	0,975	121°	5,84 (0,813)	1,261	145°	5,59 (27210)
			6,32 (0,441)	0,893	24°	6,08 (0,410)	0,878	27°	
			6,49 (0,226)	0,631	147°	6,48 (0,193)	0,583	108°	
			6,85 (0,477)	0,892	29°	6,59 (0,430)	0,864	- 158°	(b)
						6,76 (0,122)	0,455	59°	
CH_3	H	CH_3O	4,57 (0,017)	0,206	176°	4,54 (0,009)	0,153	143°	4,16 (2510)
			5,06 (0,578)	1,143	- 173°	4,99 (0,418)	0,978	- 157°	4,61 (8300)
			5,93 (0,485)	0,967	119°	5,82 (0,782)	1,239	143°	5,61 (20000)
			6,31 (0,426)	0,878	26°	6,07 (0,444)	0,914	27°	
			6,48 (0,277)	0,698	152°	6,47 (0,209)	0,607	113°	
			6,86 (0,462)	0,877	28°	6,60 (0,394)	0,826	- 160°	(c)
						6,76 (0,146)	0,496	52°	

TABLEAU XXXI (suite)

R_2	R_5	R_6	(A) ΔE_{calc} (eV) (f)	(A) Moment de transition	(A) θ_{pol}*	(B) ΔE_{calc} (eV) (f)	(B) Moment de transition	(B) θ_{pol}*	$\Delta E_{exp.}$ (eV) (ε)
CH_3	H	C≡N	4,53 (0,015)	0,193	97°	4,47 (0,041)	0,323	61°	4,22 (2720)
			4,88 (0,791)	1,361	176°	4,82 (0,579)	1,172	- 177°	4,75 (14800)
			5,98 (0,649)	1,114	120°	5,75 (1,008)	1,415	136°	5,56 (35430)
			6,07 (0,171)	0,568	87°	6,06 (0,102)	0,439	28°	
			6,35 (0,167)	0,549	39°	6,10 (0,154)	0,538	- 168°	
			6,37 (0,625)	1,059	9°	6,20 (0,510)	0,969	39°	
			6,67 (0,039)	0,257	- 69°	6,52 (0,052)	0,303	84°	(b)
CH_3	H	CH_3	4,59 (0,014)	0,186	162°	4,56 (0,011)	0,167	122°	
			5,07 (0,583)	1,146	- 173°	5,00 (0,416)	0,975	- 157°	
			5,94 (0,490)	0,971	120°	5,83 (0,802)	1,254	144°	
			6,32 (0,435)	0,887	25°	6,08 (0,422)	0,891	27°	
			6,48 (0,246)	0,658	149°	6,47 (0,197)	0,590	109°	
			6,85 (0,475)	0,889	29°	6,59 (0,412)	0,845	- 159°	
						6,76 (0,138)	0,483	56°	
CH_3	CH_3	H	4,56 (0,024)	0,244	133°	4,54 (0,031)	0,278	106°	
			5,14 (0,535)	1,090	- 170°	5,05 (0,361)	0,904	- 154°	
			5,92 (0,477)	0,960	127°	5,86 (0,900)	1,325	153°	
			6,20 (0,572)	1,027	18°	6,00 (0,359)	0,827	34°	
			6,50 (0,133)	0,484	127°	6,45 (0,145)	0,507	91°	
			6,75 (0,482)	o,903	39°	6,56 (0,509)	0,942	- 151°	
						6,76 (0,081)	0,369	113°	

TABLEAU XXXI (fin)

R_2	R_5	R_6	(A) ΔE_{calc} (eV) (f)	(A) Moment de transition	(A) θ_{pol}*	(B) ΔE_{calc} (eV) (f)	(B) Moment de transition	(B) θ_{pol}*	$\Delta E_{exp.}$ (eV) (ε)
CH_3	CH_3O	H	4,54 (0,034)	0,290	132°	4,51 (0,041)	0,321	109°	
			5,14 (0,529)	1,084	- 171°	5,05 (0,362)	0,905	- 154°	
			5,91 (0,435)	0,917	125°	5,86 (0,847)	1,285	151°	
			6,19 (0,569)	1,024	13°	5,99 (0,371)	0,842	27°	
			6,50 (0,129)	0,477	125°	6,45 (0,111)	0,443	97°	
			6,75 (0,529)	0,947	40°	6,55 (0,557)	0,985	- 148°	
						6,77 (0,105)	0,420	114°	
CH_3	Cl	H	4,57 (0,021)	0,231	133°	4,54 (0,028)	0,267	105°	4,33 (1500)
			5,14 (0,540)	1,095	- 171°	5,05 (0,364)	0,908	- 154°	4,96 (5550)
			5,93 (0,483)	0,964	127°	5,86 (0,891)	1,318	152°	5,50 (9450)
			6,22 (0,557)	1,012	18°	6,01 (0,361)	0,828	33°	
			6,50 (0,135)	0,487	129°	6,46 (0,146)	0,509	94°	
			6,77 (0,488)	0,908	38°	6,57 (0,516)	0,947	- 151°	
						6,77 (0,077)	0,361	106°	(d)

(*) La polarisation des transitions est donnée par rapport à l'axe Ox.

(a) n-hexane, ELLIS et GRIFFITHS (*403*) ; (b) cyclohexane, GUGLIELMETTI (*407*) ; (c) EtOH, GUGLIELMETTI et coll. (*240*) ; (d) EtOH, DENNILAULER (*225*).

Comme l'indiquent la Figure 14 et le Tableau XXXI, la méthode P.P.P. rend compte avec une bonne précision du spectre UV expérimental. Les raffinements théoriques qui consistent à corriger à chaque itération les intégrales monocentriques (V.E.S.C.F.) ou les intégrales de résonance (β variable) en fonction de la répartition électronique obtenue, n'apportent ici aucune amélioration : le récent calcul de YOSHIDA et KOBAYASHI (*77*) situe, en effet, respectivement, les quatre premières transitions du benzothiazole à 4,61, 5,10, 5,88 et 5,96 eV.

La paramétrisation "optimisée" proposée par FABIAN et coll. (*37*) pour l'atome de soufre améliore, par contre, sensiblement les spectres théoriques dans la mesure où elle seule attribue un ordre de grandeur relatif correct aux forces oscillatrices des transitions p et β.

Hormis le cas des groupements cyano et nitro, la présence d'un substituant en position 5 ou 6 du cycle benzothiazolique n'a qu'une faible influence sur les spectres d'absorption électronique, en parfait accord avec nos résultats. On remarque seulement une augmentation du coefficient d'extinction de la bande p, et ce fait est retrouvé au niveau des forces oscillatrices calculées.

La première transition du méthyl-2 amino-6 benzothiazole est prévue à une plus grande longueur d'onde que celle du dérivé non substitué ; on observe expérimentalement un aplatissement de la bande considérée avec disparition de la structure fine.

L'introduction d'un groupement cyano dans la molécule de benzène s'accompagne d'un déplacement vers le rouge de la bande α (*78*). Le même effet est prévu et observé dans le cadre de notre série.

Le groupement nitro est celui qui perturbe le plus le spectre de la molécule non substituée. Il ressort des résultats groupés dans les Tableaux XXXII et XXXIII que le modèle classique, dans lequel l'atome d'azote du groupe NO_2 participe au système π par deux électrons, ne rend correctement compte des spectres expérimentaux que si l'on introduit, suivant la proposition de BONNAFOUS et LABARRE (*379*, *380*) une intégrale d'échange β_{OO} positive.

TABLEAU XXXII : Spectres d'absorption électronique du méthyl-2 benzothiazole nitré en position 5 ou 6. Le groupement NO_2 est traité selon le modèle classique et selon le modèle de FARMINER et coll. (*377*). L'essai (A) correspond aux paramètres semi-empiriques habituels, l'essai (B) aux paramètres optimisés pour l'atome de soufre.

X	Modèle Classique		Modèle de FARMINER			
	(A)	(B)	(A)	(B)		
	ΔE_{calc} (eV) (f)	ΔE_{calc} (eV) (f)	ΔE_{calc} (eV) (f)	ΔE_{calc} (eV) (f)	ΔE_{exp} (eV) (ε)	ΔE_{exp} (eV) (ε)
NO_2 - 5	3,09 (0,013)	3,00 (0,034)	3,62 (0,028)	3,54 (0,047)	3,89 (860)	
	3,60 (0,251)	3,53 (0,231)	3,98 (0,346)	3,90 (0,324)	4,38 (8560)	
	4,83 (0,011)	4,81 (0,029)	5,01 (0,080)	4,93 (0,129)		
	5,20 (0,621)	5,00 (0,257)	5,19 (0,681)	5,10 (0,526)	5,17 (23980)	
	5,61 (0,105)	5,27 (0,266)	6,08 (0,233)	5,69 (0,168)	5,28 (22970)	
	5,66 (0,158)	5,60 (0,127)	6,15 (0,223)	6,03 (0,498)		
	6,18 (0,835)	6,02 (1,097)	6,54 (0,182)	6,33 (0,079)		
	6,49 (0,406)	6,23 (0,248)	6,64 (0,141	6,40 (0,069)	(a)	
	6,64 (0,209)	6,64 (0,404)	6,81 (0,054)	6,63 (0,192)		
		6,71 (0,380)		6,84 (0,384)		
NO_2 - 6	3,18 (0,201)	3,03 (0,111)	3,67 (0,366)	3,54 (0,233)		
	3,44 (0,148)	3,42 (0,232)	3,85 (0,152)	3,80 (0,273)	4,32 (11030)	4,25 (10340)
	4,84 (0,005)	4,80 (0,035)	5,05 (0,015)	4,99 (0,011)		
	5,28 (0,277)	4,99 (0,068)	5,41 (0,302)	5,19 (0,213)	5,46 (17650)	5,50 (16670)
	5,62 (0,317)	5,30 (0,076)	5,92 (0,261)	5,65 (0,050)		
	5,67 (0,149)	5,64 (0,417)	6,13 (0,322)	5,99 (0,876)	5,66 (18970)	5,69 (18570)
	6,11 (0,651)	5,96 (0,922)	6,35 (0,452)	6,22 (0,281)		
	6,40 (0,585)	6,21 (0,363)	6,70 (0,037)	6,36 (0,011)		
	6,78 (0,088)	6,65 (0,607)	6,95 (0,311)	6,71 (0,389)	(b)	(c)
	6,89 (0,350)	6,71 (0,182)		6,89 (0,109)		

(a) cyclohexane, WARD et POESCHE (*408*) ; (b) cyclohexane, GUGLIELMETTI (*407*) ; (c) EtOH, GUGLIELMETTI (*407*).

TABLEAU XXXIII : Spectres d'absorption électronique du méthyl-2 benzothiazole nitré en position 5 ou 6. Le groupement NO_2 est traité selon le modèle classique, avec introduction de l'intégrale d'échange β_{OO} = + 1,66 eV. L'éssai (A) correspond aux paramètres semi-empiriques habituels, l'essai (B) aux paramètres optimisés pour l'atome de soufre.

X	(A)			(B)			ΔE_{exp} (eV) (ε)	ΔE_{exp} (eV) (ε)
	ΔE_{calc} (eV) (f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)	ΔE_{calc} (eV) (f)	Moment de transition	θ_{pol} (*)		
NO_2 - 5	3,87 (0,016)	0,216	132°	3,77 (0,039)	0,344	171°	3,89 (860)	
	4,13 (0,213)	0,767	- 153°	4,05 (0,186)	0,724	- 152°	4,38 (8560)	
	4,85 (0,034)	0,281	- 37°	4,80 (0,043)	0,321	- 89°		
	5,18 (0,626)	1,175	- 168°	5,06 (0,467)	1,027	- 155°	5,17 (23980)	
	6,06 (0,543)	1,012	125°	5,84 (0,527)	1,015	161°	5,28 (22970)	
	6,37 (0,042)	0,273	23°	6,02 (0,322)	0,781	- 61°		
	6,46 (0,333)	0,767	- 150°	6,26 (0,172)	0,560	- 161°		
	6,63 (0,120)	0,455	135°	6,56 (0,242)	0,649	61°	(a)	
	6,92 (0,339)	0,747	- 159°	6,62 (0,214)	0,607	159°		
				6,79 (0,198)	0,576	24°		
NO_2 - 6	3,81 (0,272)	0,903	166°	3,76 (0,236)	0,846	170°		
	4,08 (0,060)	0,410	- 55°	4,02 (0,092)	0,512	- 47°	4,32 (11030)	4,25 (10340)
	4,90 (0,006)	0,115	8°	4,85 (0,004)	0,093	- 42°		
	5,30 (0,379)	0,903	- 159°	5,24 (0,318)	0,833	- 145°	5,46 (17650)	5,50 (16670)
	6,00 (0,509	0,984	- 49°	5,90 (0,384)	0,863	- 41°	5,66 (18970)	5,69 (18570)
	6,27 (0,166)	0,549	- 24°	6,09 (0,504)	0,972	- 16°		
	6,37 (0,442)	0,890	32°	6,30 (0,318)	0,759	56°		
	6,79 (0,115)	0,439	69°	6,68 (0,010)	0,128	- 171°	(b)	(c)
	6,88 (0,346)	0,758	17°	6,72 (0,331)	0,750	40°		
				6,82 (0,197)	0,575	- 3°		

(*) L'angle de polarisation des transitions est donné par rapport à l'axe Ox.

Les références expérimentales correspondant aux lettres entre parenthèses sont données au pied du Tableau précédent.

Contrairement à tous les dérivés substitués précédents, la première transition correspond exclusivement à la configuration $\phi_{n,n+1}$, la seconde à la configuration $\phi_{n-1,n+1}$. Quelle que soit la position du substituant sur le cycle aromatique, ces deux transitions s'accompagnent d'un transfert de charge intramoléculaire du noyau benzénique vers le groupement NO_2 ; elles sont donc du même type que celle observée à 250 nm dans le spectre du nitrobenzène (*56*). Ceci pourrait être expérimentalement vérifié en introduisant, dans le cas du nitro-6 benzothiazole par exemple, un groupement alcoyle très encombrant en position 5 ou 7. Le groupement nitro ne pourrait plus, dès lors, se situer dans le plan de la molécule, et on devrait observer, comme dans le t-butyl-2 nitrobenzène (*56*), une diminution considérable du coefficient d'extinction des bandes CT.

2°) SELS DE THIAZOLIUM, DE SELENAZOLIUM ET D'OXAZOLIUM :

a- Diagrammes électroniques à l'état fondamental :

Le facteur empirique K de la formule (32) a été ajusté pour chaque série sur les résultats de la spectroscopie électronique. Les valeurs numériques finalement retenues sont respectivement de 0,0075 pour les ions oxazolium et de 0,007 pour les ions thiazolium et sélénazolium. Nous avons voulu voir dans quelle mesure ce choix influençait les diagrammes électroniques obtenus pour l'état fondamental. A ce titre, ont été effectués divers calculs de sels de benzoxazolium par les méthodes ω^*, C.N.D.O./2 et C.N.D.O./S. Ces résultats sont regroupés dans les Tableaux XXXIV et XXXV.

L'examen des diagrammes de charges met en évidence, dans tous les cas, le caractère positif de l'atome de carbone en 2. Ceci concorde parfaitement avec plusieurs données expérimentales. METZGER et coll. (*237*) ont montré que l'addition d'éthylate de sodium à une solution éthanolique d'un sel de benzothiazolium conduit à la formation d'éthoxy-2 diméthyl-2,3 benzothiazoline.

Ce composé d'addition a même pu être isolé en série benzoxazolique par OLIVEROS et WAHL (*409*). D'autre part, la mobilité de l'hydrogène en 2 d'un sel d'alcoyl-3 thiazolium est bien connue depuis les travaux de BRESLOW (*410, 411*) sur la cinétique de deutériation de la thiamine. L'étude des spectres de R.M.N. du proton et du ^{13}C des sels de diméthyl-3,4 thiazolium (*170, 410*) confirme encore ces résultats.

ABLEAU XXXIV : Diagrammes électroniques obtenus pour l'état fondamental de quelques sels de benzoxazolium (cf. Fig. 2 pour la numérotation des atomes).

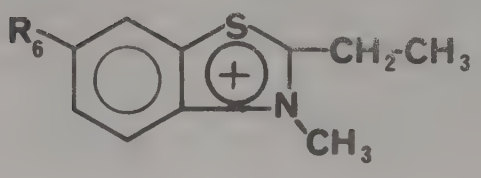
BENZOXAZOLIUM	Méthode		1	2	3	4	5	6	7	8	9	CH_3 en 2	CH_3 en 3
éthyl-3	PPP	"σ"	4,238	2,652	3,736	3,000	3,000	3,000	3,000	2,881	2,759		
		π	1,759	0,973	1,315	0,968	0,954	0,919	0,987	1,004	1,155	-	1,967
		σ+π	5,997	3,625	5,051	3,968	3,954	3,919	3,987	3,885	3,914		
iméthyl-2,3	PPP	"σ"	4,238	2,652	3,736	3,000	3,000	3,000	3,000	2,881	2,759		
		π	1,767	0,968	1,343	0,970	0,955	0,923	0,988	1,009	1,155	1,953	1,969
		σ+π	6,005	3,620	5,079	3,970	3,955	3,923	3,988	3,890	3,914		
éthyl-2	ω*	π	1,700	0,646	1,761	0,928	0,956	0,953	0,941	1,121	1,127	1,867	-
iméthyl-2,3	CNDO/2	σ	4,364	2,877	3,546	2,982	2,998	3,002	2,986	2,823	2,862		
		π	1,778	0,756	1,450	1,008	0,979	0,964	1,014	1,034	1,073		
		σ+π	6,142	3,633	4,996	3,990	3,977	3,966	4,000	3,857	3,935		
Base protonée	CNDO/S	σ	4,303	2,959	3,441	2,992	3,022	3,036	2,978	2,881	2,872		
		π	1,730	0,721	1,535	0,999	0,958	0,932	1,015	1,027	1,084		
		σ+π	6,033	3,680	4,976	3,991	3,980	3,968	3,993	3,908	3,956		

ABLEAU XXXV : Indices de liaison π à l'état fondamental de quelques sels de benzoxazolium.

BENZOXAZOLIUM	METHODE	LIAISONS											
		1-2	2-3	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	3-9	4-9	1-8	$2-CH_3$	$3-CH_3$
Méthyl-3	PPP	0,429	0,789	0,715	0,618	0,702	0,606	0,585	0,406	0,575	0,350	-	0,150
Diméthyl-2,3	PPP	0,420	0,772	0,712	0,621	0,700	0,608	0,589	0,396	0,579	0,342	0,221	0,143
Méthyl-2	ω^*	0,587	0,522	0,669	0,654	0,672	0,641	0,603	0,239	0,647	0,264	0,424	-
Diméthyl-2,3	CNDO/2	0,453	0,747	0,683	0,648	0,677	0,646	0,620	0,296	0,633	0,271	0,288	0,169
Base protonée	CNDO/S	0,524	0,723	0,694	0,633	0,688	0,629	0,606	0,326	0,620	0,311	-	-

Dans le cas des méthyl-2 benzothiazoles comportant un groupement fonctionnel en position 5 ou 6, nous avions mis en évidence une relation empirique entre le déplacement chimique des protons du méthyle fixé sur l'atome de carbone 2 et la charge nette q_2^* de ce même atome. Bien que les mesures de GUGLIELMETTI et coll. (*391*) portent sur des sels de benzothiazolium éthylé en 2, on peut à nouveau remarquer la relation d'ordre qui semble exister entre q_2^* et le déplacement chimique des protons méthyléniques (Tableau XXXVI).

TABLEAU XXXVI : Déplacement chimique, mesuré dans D_2O, des protons méthyléniques du groupement éthyle de divers tosylates d'éthyl-2 méthyl-3 benzothiazolium, et charges π nettes q_2^* attachées à l'atome de carbone 2.



R_6	δ_{CH_2} (ppm) (*391*)	q_2^* (PPP)
H	3,42	0,070
CH_3O	3,37	0,064
CH_3S	3,44	0,063
NH_2	3,15	0,057
Cl	3,44	0,066
C ≡N	3,54	0,072
NO_2	3,76	0,081 0,078(*)

(*) *avec inclusion de l'intégrale* β_{OO} = + 1,66 eV

Par ailleurs, la méthode P.P.P. attribue à l'atome d'azote une charge π nette largement supérieure à celles obtenues à partir des méthodes ω^* et C.N.D.O.. Le degré de délocalisation du doublet π de l'hétéroatome X (ici l'oxygène) est sensiblement le même pour toutes les méthodes.

L'analyse des indices de liaison π montre que la liaison C_2-N_3 est très localisée, résultat semblable à celui obtenu pour la base benzoxazolique elle-même (*149*) à partir d'un calcul C.N.D.O./S. LEIFER et coll. (*412*) ont étudié par spectroscopie infra-rouge dix-huit sels quaternaires des séries oxazolique, thiazolique et sélénazolique. La fréquence du mode de vibration de la liaison $C=N^+$ vers 1580 cm^{-1} peut être effectivement due à un caractère de double liaison très marqué. Malheureusement, l'interaction entre certains groupes fonctionnels (en particulier C=C et C=N) est si forte que ceux-ci perdent toute identité individuelle, rendant ainsi très délicate l'attribution détaillée des bandes et, par là-même, toute étude comparative.

La géométrie du triméthyl-2,3,4 thiazolium ayant été déterminée expérimentalement (*205, 207*), il est possible de tester la validité des indices de liaisons $p_{\mu\nu}$ obtenus pour ce composé. Les formules utilisées pour les liaisons C-C, C-N et C-S sont respectivement celles de DEWAR et SCHMEISING (*413*), de MILLER et coll. (*414*) et de TRINAJSTIC (*415*) :

$$R_{CC}\ (\text{Å}) = 1{,}511 - 0{,}175\ P_{CC} \qquad (71)$$

$$R_{CN}\ (\text{Å}) = 1{,}478 - 0{,}208\ P_{CN} \qquad (72)$$

$$R_{CS}\ (\text{Å}) = 1{,}82 - 0{,}26\ P_{CS} \qquad (73)$$

Compte tenu de l'imprécision des mesures, l'accord avec les données expérimentales est satisfaisant (Tableau XXXVII).

L'emploi de la formule de JULG (*416*) :

$$R_{\mu\nu}\ (\text{Å}) = \sqrt{\frac{3,25}{Z}}\ (1,523 - 0,19\ P_{\mu\nu}) \qquad (74)$$

avec : $$Z = \frac{Z_\mu + Z_\nu}{2} \quad \text{et} \quad Z_\mu = Z_\mu^\circ - 0,35\ q_\mu^* \qquad (75)$$

où Z_μ° est la charge nucléaire effective de l'atome μ, conduit à des distances interatomiques sensiblement identiques, sauf dans le cas de la liaison C_4N_3 pour laquelle une longueur de 1,35 Å est obtenue.

TABLEAU XXXVII : Distances interatomiques mesurées et calculées pour le triméthyl-2,3,4 thiazolium.

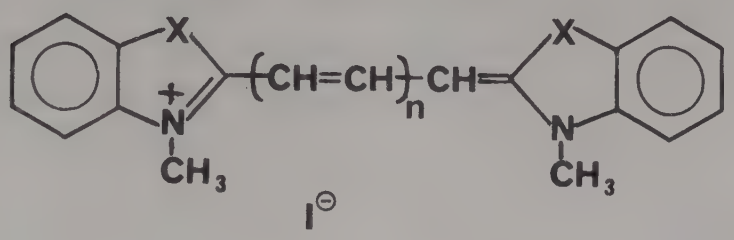
LIAISON	$P_{\mu\nu}$ (PPP)	$R_{\mu\nu}$ (Å) calculée	$R_{\mu\nu}$ (Å) observée (*207*)	$R_{\mu\nu}$ (Å) observée (*205*)
$S_1 - C_2$	0,451	1,70	1,67	1,68
$C_2 - N_3$	0,750	1,32	1,31	1,35
$N_3 - C_4$	0,433	1,39	1,40	1,40
$C_4 - C_5$	0,836	1,37	1,33	1,53 (*)
$C_5 - S_1$	0,393	1,72	1,71	1,70

(*) *valeur sans signification (cf. texte p.35)*

b- Potentiels de réduction polarographique :

GOUMONT (*261*) a mesuré dans le DMF les potentiels de réduction polarographique de plusieurs sels quaternaires de structure pentagonale, et en a tiré certaines conclusions d'ordre général. Celles-ci ont déjà été mentionnées dans le chapitre II.

Les résultats expérimentaux ainsi que les valeurs théoriques des énergies ε_{n+1} associées à la plus basse orbitale moléculaire vide sont regroupés dans le Tableau XXXVIII. Nous y avons aussi fait figurer les potentiels de réduction et les potentiels voltampérométriques relatifs à certaines cyanines symétriques synthétisées à partir de ces sels quaternaires :



$I^{\ominus}$

(X = N-CH_3, O, S, Se) $\begin{cases} n = 0 : \text{cyanine} \\ n = 1 : \text{carbocyanine} \end{cases}$

Les mesures de TANI et coll. (*173*) ont été effectuées avec une électrode de mercure sur des solutions éthanoliques de colorants, à pH acide ; $E1/2_{Red}$ est alors donné par rapport à l'électrode au calomel saturé (mesures (A)). Les résultats de BEAL et LARGE (*417*) sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag-AgCl (mesures (B)).

Considérons tout d'abord la série des sels de benzo-X-azolium diméthylés en 2 et 3. La réduction polarographique de ces composés est de plus en plus facile dans l'ordre :

X = N-CH_3/O/S/Se

ce qui correspond d'ailleurs exactement à l'ordre de facilité mis en évidence pour les colorants :

O/S/Se (cyanines et carbocyanines, mesures A)

et N-CH_3/O/S = Se (carbocyanines, mesures B).

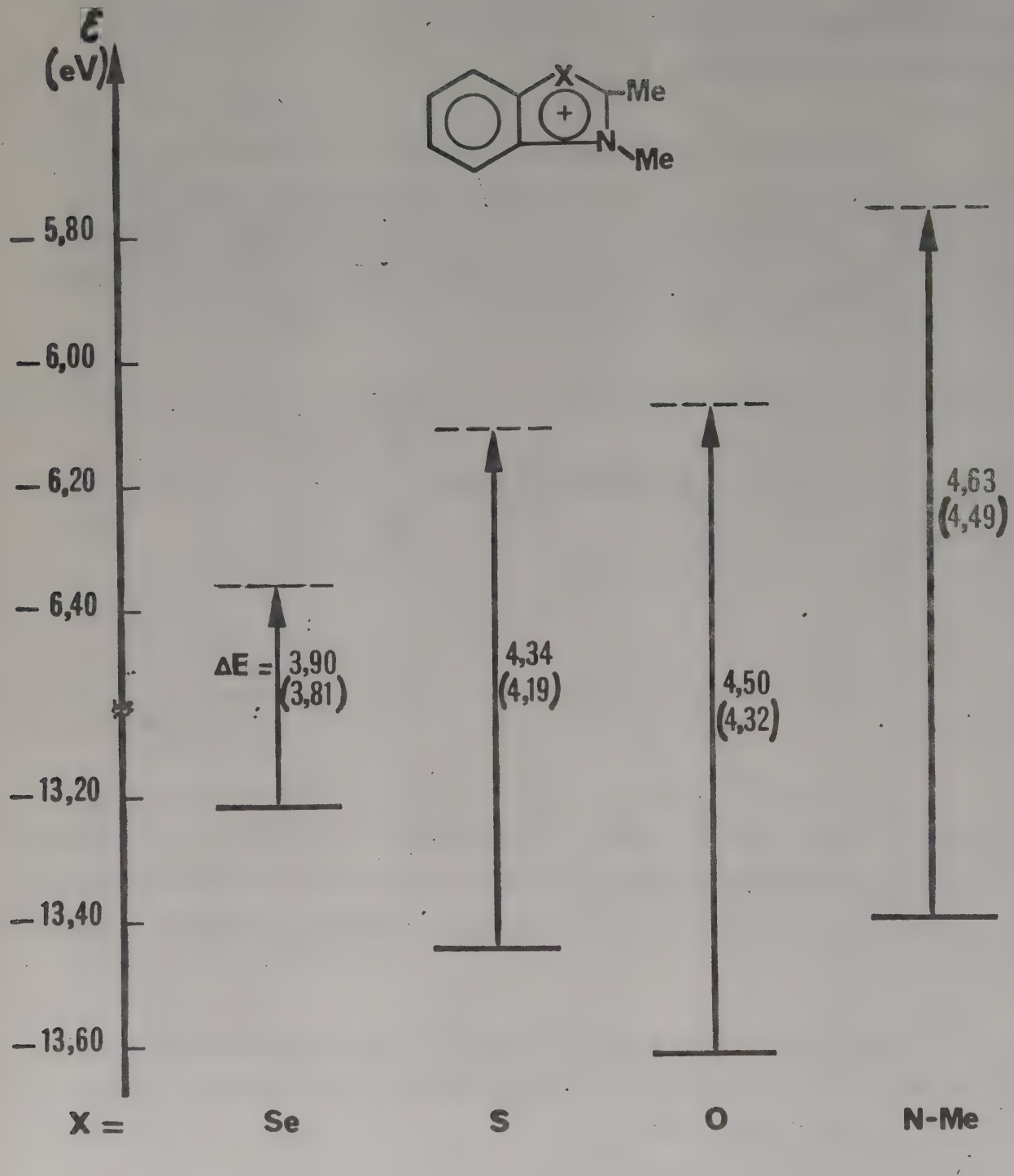


Figure 15 : Positions relatives des orbitales ψ_n et ψ_{n+1} des dérivés benzo 24, 39, 57, 64 en fonction de la nature de l'hétéroatome X. ΔE représente l'énergie de la première transition et non la différence $|\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n|$; la valeur entre parenthèses associée correspond à cette même transition aprés I.C.(méthode PPP).

Dans la figure 15 sont reportés les niveaux-frontières d'énergies ε_n et ε_{n+1} calculées par la méthode P.P.P. pour les quatre hétérocycloammoniums cités, et l'on note un parfait accord avec les données expérimentales. La méthode ω^*, par contre, place le diméthyl-2,3 benzothiazolium à un rang incorrect, ceci étant sans doute dû au choix des paramètres δ et ρ pour l'atome de soufre.

L'introduction d'un groupement alcoyle supplémentaire sur le diméthyl-2,3 thiazolium déplace le potentiel de réduction vers les valeurs plus négatives, ce dont les résultats PARISER et PARR rendent encore bien compte. Toutefois, le diméthyl-2,3 thiazolium est plus difficilement réduit que le diméthyl-2,3 benzothiazolium, ce que ni les calculs P.P.P. ni les calculs ω^* ne prévoient. Cette anomalie ne provient pas du modèle pseudo-hétéroatomique choisi pour les groupements méthyles puisqu'elle se retrouve accrue lorsqu'on utilise le modèle hyperconjugué. Il est sans doute plus logique de penser qu'à ce niveau de comparaison la variation de l'énergie de solvatation ne peut être négligée.

Si l'on se rapporte aux résultats (B) relatifs aux carbocyanines, compte tenu des relations précédemment constatées entre les potentiels de réduction polarographique des hétérocycloammoniums et ceux des colorants qui en dérivent, la réduction du diméthyl-2,3 phényl-4 thiazolium devrait être plus difficile que celle du diméthyl-2,3 benzothiazolium, ce que traduisent exactement les valeurs calculées.

Alors que l'accolement d'un noyau benzénique à un sel quaternaire monocyclique facilite la réduction, ceci tant en série hexagonale que pentagonale, le passage aux dérivés naphtho entraîne une variation en sens contraire. Ainsi, la valeur de $E1/2_{Red}$ pour le diméthyl-2,3 β-naphthothiazolium est de - 1,300 V alors que celle du composé benzo est de - 1,270 V : ce résultat est confirmé par les calculs ω^* et P.P.P..

L'introduction d'un substituant en position 5 ou 6 de l'iodure de diméthyl-2,3 benzothiazolium a une influence variable sur le potentiel de réduction polarographique. D'après les résultats regroupés dans le Tableau XXXIX des mesures effectuées par GOUMONT (*261*), les groupements chloro et surtout nitro facilitent la réduction, tandis que les groupements

TABLEAU XXXVIII : Energies des orbitales-frontières ε_n et ε_{n+1} calculées par les méthodes π^* et P.P.P. pour divers sels quaternaires pentaméthiniques. Valeurs expérimentales des potentiels de demi-vague de réduction polarographique $E_{1/2\ Red}$ concernant certains hétérocyclammoniums (SEL) et diverses cyanines ((A) : réf. *173* ; (B) : réf. *427*), ainsi que des potentiels d'oxydation voltampérométrique $E_{p/2}$ de quelques colorants symétriques.

SELS							COLORANTS					
X	N°	MÉTHODE π^*		MÉTHODE P.P.P.		$E_{1/2\ Red}$ (V) (sels)	$E_{1/2\ Red}$ (V) (cyanines) (A)	$E_{1/2\ Red}$ (V) (carbocyanines) (A)	$E_{1/2\ Red}$ (V) (cyanines) (B)	$E_{1/2\ Red}$ (V) (carbocyanines) (B)	$E_{P/2\ Oxyd}$ (V) (cyanines) (B)	$E_{P/2}$ (carbo
		ε_n (β)	ε_{n+1} (β)	ε_n (eV)	ε_{n+1} (eV)							
O	23			- 13,670	- 6,208	- 1,365						
	24	1,564	- 0,029	- 13,618	- 6,076	- 1,365	- 1,59	- 1,18	- 1,69	- 1,26		+
	25			- 12,014	- 6,122							
	26	1,115	- 0,026	- 12,285	- 5,830							
	27	1,127	- 0,025	- 12,324	- 5,926							
	28			- 12,219	- 5,995							
S	29			- 15,023	- 6,307							
	30			- 14,689	- 6,170	- 1,585						
	31			- 14,553	- 6,288							
	32			- 14,524	- 6,206							
	33	1,590	- 0,233	- 14,292	- 6,115	- 1,610						
	34			- 14,256	- 6,035							
	35			- 14,140	- 6,158							
	36			- 13,934	- 5,987							
	37			- 12,847	- 6,089					- 1,35		+
	38			- 13,496	- 6,248	- 1,000						
	39	1,543	- 0,238	- 13,447	- 6,111	- 1,270	- 1,52	- 1,13	- 1,38	- 1,00	> 1,00	+
	40	1,083	- 0,258	- 11,924	- 6,108							
	41	1,087	- 0,024	- 12,148	- 5,927							
	42	1,157	- 0,240	- 12,302	- 6,011	- 1,300			- 1,60	- 1,12	+ 0,95	+
	43			- 12,145	- 6,042							
Se	57	1,495	- 0,027	- 13,213	- 6,360	- 1,040	- 1,44	- 1,05	- 1,58 (*)	- 1,02	> 1,00	+
$N-CH_3$	64	1,536	- 0,148	- 13,395	- 5,765	- 1,500				- 1,75		+

(*) Valeur exacte mal définie à cause de l'insolubilité partielle de ce colorant

méthoxy et acétylamino déplacent le potentiel vers les valeurs plus négatives. Ces données expérimentales sont confirmées par notre calcul sauf pour le dérivé chloré. Le choix pour l'intégrale d'échange β_{C-Cl} d'une valeur supérieure à - 1,35 eV, comme l'ont proposé CLARK et EMSLEY (*116*) puis CHALVET et LEIBOVICI (*369*) ne fait qu'accentuer le désaccord. On remarquera par ailleurs que la méthode P.P.P. prévoit le potentiel le plus élevé pour le dérivé aminé en position 6.

Notons enfin que la plus basse orbitale moléculaire vide de tous les sels quaternaires étudiés dans ce chapitre, sans exception, est très localisée sur les atomes de carbone 2 et d'azote; on peut en déduire que l'introduction en position 2 d'un groupement fonctionnel plus perturbateur que le groupement méthyle devrait profondément modifier les potentiels de réduction de ces sels. Il n'existe, à notre connaissance, aucune mesure expérimentale pouvant étayer ce résultat.

Nous avons aussi fait figurer dans le Tableau XXXVIII les potentiels d'oxydation voltampérométriques, $E_{p/2}$, mesurés par BEAL et LARGE (*417*) pour quelques carbocyanines symétriques. L'ordre expérimental croissant de $E_{p/2}$ correspond au schéma :

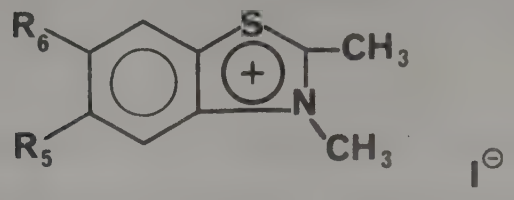
$$N\text{-}CH_3 < Se < S < O$$

L'ordre des potentiels d'ionisation calculés selon le théorème de KOOPMANS pour les hétérocycloammoniums correspondants est le suivant (P.P.P. et ω^*) :

$$Se < N\text{-}CH_3 < S < O \qquad \text{(Fig. 15)}$$

Cet ordre serait donc le même, au composé benzimidazolique prés. Il faut toutefois préciser que la carbocyanine benzimidazolique sur laquelle les mesures ont été effectuées comporte un groupement éthyle, et non méthyle, sur chacun des quatre atomes d'azote. Ceci entraîne certainement un déplacement non négligeable du potentiel expérimental (*260*).

TABLEAU XXXIX : Potentiels de réduction polarographique (*261*) et énergies ε_{n+1} associées à la plus basse orbitale moléculaire vacante de divers iodures de diméthyl-2,3 benzothiazolium.



SEL N°	R_5	R_6	ε_{n+1} (eV) (P.P.P.)	$E1/2_{Red}$ (V) $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ sat.
39	H	H	- 6,111	- 1,340
44	CH_3	H	- 6,065	
45	H	CH_3	- 6,038	
46	Cl	H	- 6,070	- 1,235
47	H	Cl	- 6,047	
48	OCH_3	H	- 6,052	- 1,470
49	H	OCH_3	- 6,011	
50	H	SCH_3	- 5,979	
51	H	NH_2	- 5,905	
52	H	$C\equiv N$	- 6,214	
53	H	$NHCOCH_3$	- 6,031	- 1,520
54	H	COOH	- 6,318	
55	NO_2	H	- 6,510 - 6,323 (*)	- 0,767
56	H	NO_2	- 6,701 - 6,401 (*)	- 0,808

(*) *avec introduction de l'intégrale* β_{OO} = + 1,66 eV

c- Spectres d'absorption électronique :

Les spectres d'absorption singulet-singulet calculés sont confrontés aux résultats expérimentaux dans les Tableaux XXXX à XXXXIII.

α) Dérivés benzo :

L'addition d'acide chlorhydrique à une solution de benzothiazole entraîne des changements substantiels dans le spectre UV de ce composé. D'après ELLIS et GRIFFITHS (*403*), toutes les bandes caractéristiques relatives à la base non protonée subiraient un important déplacement hypsochrome accompagné d'un effet hyperchrome pour les deux premières d'entre elles. Cette interprétation nous paraît erronée si l'on considère, par exemple, dans la série homologue, les spectres du méthyl-2 benzosélénazole et du diméthyl-2,3 benzosélénazolium : la seconde bande, dite bande p, est déplacée, après protonation ou quaternisation de l'atome d'azote, vers les grandes longueurs d'onde et vient ainsi partiellement masquer la bande α (*241*) ; celle-ci n'apparaît plus alors que sous forme d'un épaulement dans le cas des sels benzothiazolique et benzoxazolique. Comme nous le verrons ultérieurement, l'addition de certains groupements fonctionnels en position 5 ou 6 du diméthyl-2,3 benzothiazolium permet de mieux séparer les massifs d'absorption α et p. Cette seconde interprétation, en excellent accord avec les données théoriques (Fig. 14 et 16), est d'ailleurs tout-à-fait compatible avec les résultats de l'étude du dichroïsme circulaire des sels de quinoléinium (cf. Chapitre II).

Si l'on considère la série des sels de benzo-X-azolium (X = O, S, Se), une relation identique à celle notée pour les potentiels de réduction polarographique peut être mise en évidence : les spectres des sels numérotés 24, 39 et 57 sont, en effet, très semblables et, de même que pour les bases non quaternisées (*241, 418*), le déplacement vers le rouge des différentes bandes d'absorption correspond à l'ordre décroissant de l'électronégativité de l'hétéroatome X, soit :

O / S / Se

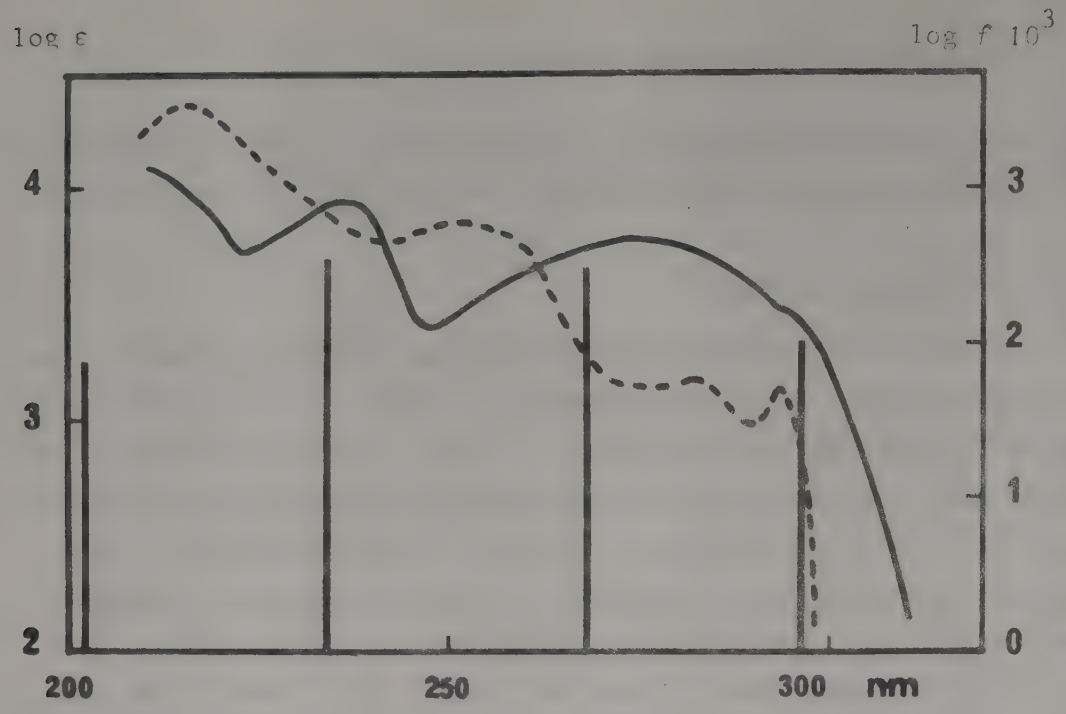


Figure 16 : Spectre d'absorption électronique du tosylate de diméthyl-2,3 benzothiazolium (*225*) et transitions calculées par la méthode P.P.P. Le spectre en pointillés est celui du méthyl-2 benzothiazole (cf. Fig. 14)

Un déplacement spectral identique de la bande α en fonction de l'hétéroatome X a déjà été observé dans la série benzofuranne, benzothiophène et benzosélénophène (*28*, *166*, *404*). Bien plus, selon les travaux de BROOKER et coll. (*336*), les valeurs énergétiques correspondant aux λ_{max} des iodures de diéthyl-3,3' oxacarbocyanine, diéthyl-3,3' thiacarbocyanine et diéthyl-3,3' sélénacarbocyanine sont respectivement de 2,57, 2,22 et 2,17 eV.

Pour tous les sels quaternaires comportant un noyau benzénique non substitué accolé à la partie hétérocyclique, la transition α correspond au saut d'un électron de la plus haute O.M. occupée à la plus basse vide, le poids de cette configuration, après I.C., étant compris entre 84 et 96 %, selon les molécules. Comme l'indique la figure 15, l'augmentation relative de l'énergie ΔE de la transition α lorsqu'on passe du sélénium au soufre, puis à l'oxygène, est due non seulement à un abaissement de l'orbitale ψ_n mais aussi à un relèvement du niveau d'énergie ε_{n+1}.

TABLEAU XXXX : Spectres d'absorption électronique des sels d'oxazolium et de sélénazolium.

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
23	4,23	(0,089)	0,490	- 96°	4,43	(2700)		
	4,71	(0,118)	0,535	- 176°	4,56	(2850)		
	5,46	(0,591)	1,112	- 4°	5,63	(14900)		
	6,23	(0,063)	0,339	- 25°				
	6,84	(0,358)	0,774	- 66°				
	6,97	(0,837)	1,171	- 164°		(c)		
24	4,32	(0,084)	0,472	- 92°	4,42	(4950)		
	4,71	(0,177)	0,655	- 171°	4,63	(6100)		
	5,41	(0,624)	1,148	- 3°	5,70	(-)		
	6,22	(0,049)	0,299	- 17°				
	6,59	(0,094)	0,403	172°				
	6,93	(0,888)	1,210	- 139°		(c)		
25	3,18	(0,142)	0,714	- 109°			3,70	(-)
	4,04	(0,070)	0,446	- 173°			3,90	(-)
	4,39	(0,039)	0,319	93°			4,46	(-)
	4,90	(1,334)	1,763	- 4°			5,10	(très forte absorption)
	5,26	(0,116)	0,501	83°				
	5,92	(0,697)	1,160	Ox				
	6,07	(0,168)	0,562	- 159°				
	6,13	(0,030)	0,236	27°				
	6,38	(0,138)	0,498	153°			(g)	
	6,41	(0,436)	0,882	- 115°				
	6,52	(0,268)	0,685	103°				.../...

TABLEAU XXXX (suite)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
26	3,65	(0,156)	0,699	- 49°	3,79	(3400)	3,81	(-)
	4,17	(0,032)	0,296	15°	3,98	(3700)	4,02	(-)
	4,59	(0,247)	0,783	147°	4,32	(5000)	4,30	(-)
	4,76	(0,646)	1,245	4°				
	5,45	(0,090)	0,434	- 97°				
	5,78	(1,230)	1,559	- 59°	5,40	(19400)		
	6,02	(0,046)	0,296	- 83°				
	6,15	(0,132)	0,495	- 118°				
	6,44	(0,166)	0,543	15°				
	6,48	(0,484)	0,924	- 117°				
	6,66	(0,170)	0,541	- 176°	(c)		(g)	
27	3,49	(0,135)	0,664	- 40°	3,81	(3700)	3,70	(-)
	4,08	(0,030)	0,288	108°	3,99	(4300)	3,87	(-)
	4,55	(0,125)	0,560	- 149°			4,48	(-)
	4,82	(0,162)	0,619	Ox'			4,80	(-)
	5,16	(0,080)	0,420	50°				
	5,25	(0,442)	0,981	- 31°				
	5,86	(0,230)	0,669	169°				
	6,08	(0,078)	0,382	Ox'				
	6,17	(0,145)	0,517	- 137°				
	6,43	(0,008)	0,119	- 69°				
	6,92	(0,658)	1,042	152°	(e)		(g)	

.../...

TABLEAU XXXX (fin)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
28	3,83	(0,097)	0,537	- 28°	4,12	(large)		
	4,37	(0,001)	0,061	xyz	4,42	(-)		
	4,55	(0,087)	0,467	30°				
	4,86	(0,661)	1,246	- 149°	5,25	(-)		
	5,07	(0,001)	0,042	xyz				
	5,10	(0,127)	0,533	28°				
	5,35	(0,247)	0,727	6°				
	5,92	(0,034)	0,257	xyz				
	6,03	(0,223)	0,650	xyz	> 5,95	(-)		
	6,21	(0,747)	1,173	xyz				
	6,35	(0,014)	0,158	xyz				
	6,54	(0,867)	1,230	40°		(d)		
57	3,81	(0,151)	0,673	76°	4,15	(3700)	4,13	(3750)
	4,36	(0,288)	0,869	- 2°	4,46	(5200)	4,47	(5500)
	5,06	(0,271)	0,782	- 12°	5,10	(7700)	5,13	(8950)
	5,32	(0,172)	0,608	61°	5,65	(11300)		
	6,03	(0,088)	0,409	174°				
	6,25	(0,094)	0,413	174°				
	6,54	(0,750)	1,144	10°		(i)		(h)

(*) L'angle de polarisation des transitions est donné par rapport à l'axe Ox (cf. Fig. 1). Dans le cas des molécules non planes (28,37 et 43), nous utilisons la notation "xyz" lorsque l'angle entre le moment de transition et l'axe Oz est différent de 90°.

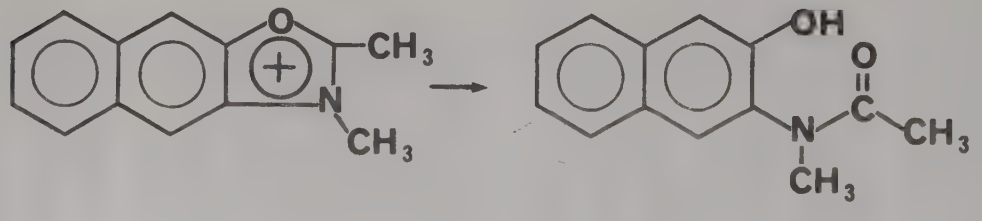
Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale : (a) EtOH, DOU et METZGER (*419*) ; (b) EtOH, CORMONS et coll. (*420*) ; (c) EtOH, DENNILAULER (*225*) ; (d) MeOH, DENNILAULER (*225*) ; (e) DMF, DENNILAULER (*225*) ; (f) EtOH, KIPRIANOV et ROZUM (*238*) ; (g) EtOH, GASCO et coll. (*255*) ; (h) EtOH, MARONI-BARNAUD et coll. (*241*) ; (i) EtOH, GUGLIELMETTI et coll. (*240*) ; (j) acide acétique, METZGER et coll. (*239*) ; (k) EtOH, METZGER et coll. (*237*) ; (l) MeOH, METZGER et coll. (*237*).

L'examen des diagrammes électroniques dans les différents états singulet excités montre que les trois premières transitions des dérivés benzo forment des ensembles identiques, quel que soit X. Les deux premières sont de type CT car elles correspondent à un transfert de charge considérable du noyau aromatique vers les atomes de carbone 2 et d'azote ; la charge π nette du carbone 2 dans l'état S_1^* est dans tous les cas d'environ - 0,25. La troisième transition laisse pratiquement inchangée la répartition électronique de l'état fondamental.

Notons que le calcul C.N.D.O./S. effectué sur le sel de benzoxazolium attribue à la première transition un angle de polarisation de + 154° par rapport à l'axe Ox, ce qui est en désaccord avec celui obtenu à partir de la méthode P.P.P. pour le méthyl-3 benzoxazolium (-96°). L'angle de polarisation des autres transitions est sensiblement identique dans les deux méthodes. Le calcul C.N.D.O. prévoit, enfin, la présence d'une transition $\sigma \rightarrow \pi^*$ vers 200 nm, soit dans la zone de très forte absorption $\pi \rightarrow \pi^*$.

β) Dérivés naphtho et molécules comportant trois cycles :

GASCO et coll. (*255*) ont remarqué une analogie entre les courbes d'absorption des iodures de diméthyl-2,3 naphthoxazolium et celles de leurs produits d'hydrolyse, résultant de la rupture de la liaison C_2-O. Ainsi, dans le cas du diméthyl-2,3 naphtho [2,3-d] oxazolium, il se formerait d'o-hydroxy-acétylaminonaphthalène suivant :



Ces mesures ont été effectuées dans trois milieux de pH différents : solutions éthanolique, acide et basique. Si la facilité de rupture de la liaison C-O des sels d'oxazolium est bien connue (*241*), l'hypothèse de GASCO et coll. (*255*) n'a jusqu'à présent pas été vérifiée par d'autres moyens d'investigation physico-chimiques.

Quoi qu'il en soit, les spectres des bases naphthoxazoliques et naphthothiazoliques "linéaires" différent d'une manière appréciable de ceux de leurs composés isomères "angulaires" (*138, 254*). On observe en effet pour les premières un déplacement de la bande α vers le rouge, accompagné d'un déplacement dans le même sens de la bande p qui recouvre alors partiellement la bande α. Les mêmes remarques sont valables pour les spectres des sels quaternaires correspondants.

Les calculs théoriques P.P.P. conduisent à une très bonne estimation des énergies de transition relatives aux dérivés "angulaires", la précision est même excellente dans le cas du diméthyl-2,3 β-naphthothiazolium. Par contre, la transition α des dérivés "linéaires" oxazolique et thiazolique est prévue à une longueur d'onde bien trop élevée, l'erreur atteignant 0,50 eV environ. Ce désaccord qui n'affecte que la première bande pouvait être imputé à notre choix limité de configurations. Nous avons donc repris les calculs de tous les composés formés de trois cycles en portant à 25 puis à 30 le nombre de configurations monoexcitées. Il n'en est résulté qu'un très faible déplacement de certaines transitions (≃ 0,03 eV). Dans le cas de molécules non symétriques et de dimensions importantes, certains auteurs (*167, 249, 421*) ont proposé de modifier certains paramètres de coeur de manière à corriger les effets d'un choix limité de configurations. Ainsi MOMICCHIOLI (*249*), étudiant la série des polyacènes, a pu améliorer ses résultats théoriques en diminuant l'intégrale d'échange β_{C-C} à mesure qu'augmentent les dimensions des molécules. Contrairement à ce que nous pouvions espérer, le même procédé appliqué à notre série de composés n'a fait qu'accroitre le désaccord avec les valeurs observées.

Dans le cadre des molécules comportant trois cycles, les spectres théoriques du diméthyl-2,3 phényl-5 benzothiazolium et du composé oxazolique homologue sont en très bon accord avec les spectres UV expérimentaux, et l'on retrouve bien encore une fois l'effet bathochrome observé lorsqu'on remplace l'atome d'oxygène par l'atome de soufre.

Plus précisément, et dans le cas du diméthyl-2,3 phényl-5 benzothiazolium par exemple, les transitions prévues à 3,75 et 4,45 eV correspondent à celles notées α et p pour le sel de benzothiazolium non substitué. Le chromophore concerné par les transitions calculées à 4,35, 5,08, 6,01, 6,05 et 6,20 eV est la partie biphénylique, puisque les charges π des atomes de soufre, de carbone en 2 et d'azote restent, dans l'état excité, identiques à celles obtenues pour l'état fondamental.

TABLEAU XXXXI : Spectres d'absorption électronique des sels de thiazolium.

SHL n°	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
29	5,30	(0,258)	0,746	153°	5,17	(4200)		
	6,21	(0,184)	0,582	48°		(a)		
30	5,18	(0,355)	0,885	161°	5,10	(4800)	5,15	(-)
	6,18	(0,124)	0,479	43°				
	6,98	(0,011)	0,132	163°		(a)		(b)
31	4,93	(0,233)	0,734	150°	4,90	(4750)		
	6,16	(0,088)	0,406	40°				
	6,90	(0,745)	1,111	58°		(a)		
32	5,03	(0,349)	0,891	158°	5,03	(4550)		
	6,10	(0,061)	0,339	38°		(a)		
33	4,90	(0,309)	0,849	156°	4,93	(6000)		
	6,11	(0,099)	0,431	29°				
	6,78	(0,262)	0,664	- 134°		(c)		
34	4,92	(0,405)	0,969	161°	4,90	(5760)		
	6,10	(0,044)	0,287	25°				
	6,78	(0,098)	0,406	- 121°		(a)		

.../...

TABLEAU XXXXI (suite)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
35	4,75	(0,315)	0,870	155°	4,81	(4630)		
	6,00	(0,035)	0,259	12°				
	6,84	(0,856)	1,195	68°		(a)		
36	4,65	(0,336)	0,907	158°	4,96 (?)	(5980)		
	5,97	(0,041)	0,280	- 2°				
	6,68	(0,370)	0,796	56°				
	6,93	(0,536)	0,940	76°		(a)		
37	4,27	(0,004)	0,101	123°				
	4,31	(0,000)	0,010	xyz				
	4,91	(0,002)	0,065	xyz				
	5,25	(0,230)	0,707	3°	5,44	(15500)		
	5,30	(0,293)	0,795	167°				
	5,49	(0,002)	0,056	xyz				
	6,17	(0,006)	0,101	- 99°				
	6,83	(1,224)	1,431	xyz		(c)		
38	4,10	(0,114)	0,563	- 112°	4,28	(-)		
	4,64	(0,256)	0,794	Ox'	4,50	(5700)		
	5,33	(0,345)	0,860	- 11°				
	6,17	(0,077)	0,378	- 45°				
	6,31	(0,152)	0,525	- 158°				
	6,84	(0,889)	1,218	- 157°		(k)		

.../...

TABLEAU XXXXI (suite)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox(*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
39	4,19	(0,106)	0,538	- 109°	4,30	(-)		
	4,63	(0,333)	0,907	Ox'	4,51	(6500)	4,51	(6500)
	5,30	(0,347)	0,865	- 13°	5,21	(4700)	5,25	(9000)
	6,16	(0,075)	0,372	- 28°				
	6,33	(0,150)	0,520	- 162°				
	6,78	(0,493)	0,912	24°				
	6,85	(0,378)	0,794	- 156°		(1)		(d)
40	3,16	(0,165)	0,774	- 125°	3,39	(très large)		
	4,04	(0,133)	0,613	- 173°	3,92	(5700)		
	4,37	(0,078)	0,450	129°				
	4,78	(0,995)	1,542	- 9°	4,54	(9700)		
	5,19	(0,115)	0,503	86°				
	5,86	(1,124)	1,481	6°				
	6,01	(0,078)	0,386	42°				
	6,09	(0,011)	0,144	32°				
	6,28	(0,068)	0,352	9°				
	6,40	(0,176)	0,561	- 124°				
	6,51	(0,512)	0,949	- 81°		(c)		

.../...

TABLEAU XXXXI (suite)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
41	3,50	(0,144)	0,686	123°	3,65	(2700)	3,70	(2000)
	4,16	(0,022)	0,248	136°	3,81	(2400)		
	4,50	(0,423)	1,036	- 18°			4,61	(16000)
	4,68	(0,546)	1,155	- 174°				
	5,31	(0,016)	0,185	80°				
	5,79	(1,275)	1,586	- 64°				
	6,00	(0,050)	0,308	- 101°				
	6,16	(0,032)	0,243	17°				
	6,31	(0,312)	0,752	80°				
	6,41	(0,347)	0,786	45°				
	6,57	(0,234)	0,638	- 178°		(c)		(f)
42	3,61	(0,423)	1,157	8°	3,78	(5000)		
	3,99	(0,060)	0,416	65°	4,08	(6300)		
	4,71	(0,169)	0,640	92°	4,73	(9750)		
	4,77	(0,090)	0,465	171°				
	5,36	(0,220)	0,684	- 16°				
	5,69	(1,264)	1,593	- 126°				
	6,04	(0,137)	0,510	79°				
	6,16	(0,134)	0,499	45°				
	6,40	(0,593)	1,029	- 61°				
	6,44	(0,340)	0,776	- 177°				
	6,55	(0,041)	0,267	150°		(j)		

.../...

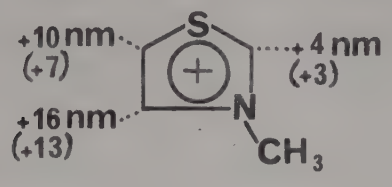
TABLEAU XXXXI (fin)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox (*)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
43	3,75	(0,071)	0,466	- 53°	3,92	(-)		
	4,35	(0,005)	0,112	xyz				
	4,45	(0,263)	0,822	20°	≃ 4,60	(ep)		
	4,91	(0,435)	1,006	- 148°	4,91	(-)		
	5,01	(0,362)	0,909	19°				
	5,08	(0,003)	0,079	xyz				
	5,20	(0,162)	0,596	- 8°				
	6,01	(0,015)	0,169	xyz				
	6,05	(0,069)	0,360	xyz				
	6,20	(0,762)	1,184	xyz	5,97	(-)		
	6,30	(0,030)	0,231	xyz				
	6,52	(0,993)	1,319	37°		(d)		

(*) Le repérage de l'angle de polarisation des transitions ainsi que les références expérimentales correspondant aux lettres entre parenthèses sont donnés au bas du tableau XXXX.

γ) Sels de thiazolium polyméthylés :

Expérimentalement, la quaternisation de l'atome d'azote dans la molécule de thiazole entraîne un déplacement bathochrome de la première bande $\pi \rightarrow \pi^*$ (*26, 419*). De même que dans la série des ions pyridinium (*228*), toute introduction supplémentaire d'un groupement méthyle déplace la courbe d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (*419*). Cette influence varie suivant le sommet substitué, comme il a été déjà constaté sur d'autres molécules dissymétriques (*422, 423*) et répond au schéma suivant :



Les valeurs entre parenthèses correspondent aux incréments théoriques, en bon accord avec les mesures expérimentales. On notera que la longueur d'onde d'absorption rapportée par DOU et coll. (*419*) pour le tétraméthyl-2,3,4,5 thiazolium semble douteuse puisqu'elle correspondrait à un inexplicable effet hypsochrome au terme ultime de la série.

Le spectre du phényl-4 thiazole présente une seule bande vers 252 nm (*156*), soit 4,92 eV, tandis que celui du diméthyl-2,3 phényl-4 thiazolium présente une bande de forte absorption à 5,44 eV (*225*). Ce déplacement hypsochrome très important est vraisemblablement dû à la rupture de conjugaison entre les deux cycles, le groupement méthyle fixé sur l'atome d'azote obligeant le groupement phényle à tourner par rapport au plan de l'hétérocycle. La bande d'absorption observée correspond à celle du noyau thiazolium, mais elle serait précédée, d'après nos calculs, de trois transitions d'intensités extrêmement faibles. Les deux groupements chromophores étant pratiquement orthogonaux ($\theta = 80°$), l'analyse des résultats de l'interaction de configurations permet d'attribuer les transitions spécifiques du noyau benzénique : les trois bandes $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ et $^1E_{1u}$ du benzène apparaîtraient respectivement à 4,91 eV ($f = 0,002$), 6,17 eV (0,006) et 6,83 eV (1,224).

δ) Sels de benzothiazolium substitués :

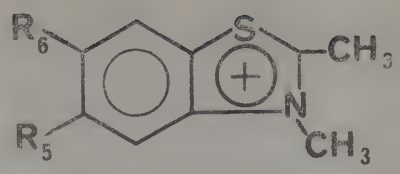
L'effet sur la spectroscopie électronique de l'introduction d'un groupement fonctionnel en position 5 ou 6 du diméthyl-2,3 benzothiazolium est plus marqué que celui précédemment constaté dans le cas des bases benzothiazoliques.

Tous les groupements envisagés entraînent un déplacement bathochrome de la première bande, et plus particulièrement les substituants amino, méthylthio et nitro (Tableau XXXXII). D'après nos calculs, l'influence d'un groupement serait plus grande en position 5 qu'en 6, ce que l'on vérifie expérimentalement dans le cas des dérivés méthoxylés mais non dans celui des dérivés chlorés.

Dans le Tableau XXXXIII sont regroupés les résultats relatifs aux sels nitrés. Le modèle classique choisi pour le groupement nitro conduit à un nombre important de transitions d'énergie inférieure à 7 eV. L'introduction, dans le cadre de ce modèle, de l'intégrale d'échange β_{OO} = + 1,66 eV a pour effet de déplacer toutes les transitions vers les courtes longueurs d'onde, et les spectres théoriques obtenus sont alors tout à fait comparables à ceux auxquels conduit le modèle de FARMINER et coll. (*377*). La différence essentielle observée entre les courbes d'absorption des deux isomères nitrés concerne la bande située vers 250 nm : le coefficient d'extinction de celle-ci est, en effet, bien plus élevé dans le cas du sel substitué en 5, ce dont nos calculs rendent bien compte.

On notera enfin qu'en règle générale, l'introduction d'un substituant sur le cycle aromatique entraîne des modifications au niveau de l'interaction de configurations : alors que la première transition du diméthyl-2,3 benzothiazolium correspond presque exclusivement au saut d'un électron de la haute orbitale moléculaire occupée à la plus basse vide, les transitions α et p des sels substitués proviennent toutes deux d'un mélange dans des proportions variables des configurations $\phi_{n,n+1}$ et $\phi_{n-1,n+1}$.

TABLEAU XXXXII : Spectres d'absorption électronique mesurés (*225,407*) et calculés de de divers sels de diméthyl-2,3 benzothiazolium substitués.



SEL n°	R_5	R_6	ΔE_{calc} (eV) (*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV) (ε)
39	H	H	4,19 (0,106)	0,538	- 109°	4,30 (-)
			4,63 (0,333)	0,907	Ox'	4,51 (6500)
			5,30 (0,347)	0,865	- 13°	5,21 (4700)
			6,16 (0,075)	0,372	- 28°	
			6,33 (0,150)	0,520	- 162°	
			6,78 (0,493)	0,912	24°	
			6,85 (0,378)	0,794	- 156°	
44	CH_3	H	4,06 (0,095)	0,518	- 87°	
			4,58 (0,350)	0,934	4°	
			5,23 (0,263)	0,758	175°	
			6,00 (0,259)	0,702	- 171°	
			6,32 (0,207)	0,612	14°	
			6,65 (0,078)	0,367	- 76°	
			6,68 (0,730)	1,117	- 140°	
45	H	CH_3	4,19 (0,127)	0,589	- 131°	
			4,45 (0,357)	0,958	173°	
			5,26 (0,273)	0,770	- 22°	
			6,04 (0,005)	0,100	Ox	
			6,30 (0,129)	0,483	- 163°	
			6,64 (0,729)	1,120	- 172°	
			6,72 (0,619)	1,026	69°	
			6,98 (0,692)	1,064	- 64°	
46	Cl	H	4,08 (0,096)	0,517	Oy'	4,25 (4400)
			4,59 (0,351)	0,935	3°	4,56 (5300)
			5,24 (0,273)	0,771	173°	
			6,04 (0,222)	0,648	- 174°	
			6,32 (0,203)	0,606	15°	
			6,70 (0,772)	1,147	- 143°	
			6,73 (0,110)	0,432	- 77°	

TABLEAU XXXXII :(suite)

SEL n°	R_5	R_6	ΔE_{calc} (eV) (f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV) (ε)
47	H	Cl	4,20 (0,120)	0,572	- 126°	4,20 (3900)
			4,48 (0,363)	0,962	175°	4,32 (4470)
			5,27 (0,281)	0,780	- 20°	5,11 (6170)
			6,07 (0,009)	0,130	- 15°	
			6,31 (0,138)	0,500	- 164°	
			6,67 (0,806)	1,174	- 167°	
			6,77 (0,551)	0,964	- 102°	
48	OCH_3	H	4,04 (0,101)	0,534	- 85°	3,95 (6300)
			4,58 (0,358)	0,945	3°	4,59 (6100)
			5,21 (0,250)	0,741	176°	
			6,03 (0,216)	0,640	- 178°	
			6,31 (0,202)	0,605	- 163°	5,51 (21500)
			6,67 (0,133)	0,478	- 155°	
			6,74 (0,637)	1,039	- 150°	
			6,95 (1,138)	1,368	- 73°	
49	H	OCH_3	4,20 (0,127)	0,587	- 131°	4,18 (2350)
			4,46 (0,355)	0,954	174°	4,48 (2250)
			5,26 (0,285)	0,787	- 24°	4,90 (2600)
			6,06 (0,013)	0,156	- 15°	
			6,33 (0,145)	0,511	13°	
			6,66 (0,832)	1,194	- 157°	
			6,75 (0,145)	0,495	- 166°	
			6,94 (1,149)	1,375	105°	
50	H	SCH_3	4,02 (0,362)	1,014	- 172°	3,75 (7600)
			4,26 (0,133)	0,597	141°	
			5,10 (0,240)	0,734	- 40°	4,92 (10000)
			5,63 (0,031)	0,249	96°	
			5,85 (0,055)	0,329	- 176°	5,77 (27600)
			6,27 (0,678)	1,112	39°	
			6,38 (0,411)	0,857	160°	
			6,80 (0,279)	0,685	- 43°	

TABLEAU XXXXII (fin)

SEL n°	R_5	R_6	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
51	H	NH_2	4,06	(0,372)	1,023	11°	4,07	(6600)
			4,30	(0,143)	0,617	- 31°		
			5,13	(0,260)	0,761	- 40°	5,10	(5500)
			5,80	(0,025)	0,222	137°	5,58	(21000)
			6,27	(0,052)	0,309	- 173°		
			6,48	(1,063)	1,370	- 155°		
			6,61	(0,119)	0,454	142°		
			6,77	(0,891)	1,226	112°		
52	H	C≡N	4,19	(0,116)	0,563	- 123°	4,14	(-)
			4,51	(0,428)	1,041	174°	4,59	(5900)
			5,22	(0,374)	0,905	- 17°	5,28	(11000)
			6,00	(0,022)	0,202	- 50°		
			6,25	(0,150)	0,524	- 166°	5,64	(23400)
			6,50	(0,705)	1,114	148°		
			6,66	(0,915)	1,252	- 126°		
			6,98	(0,379)	0,787	- 60°		
53	H	$NHCOCH_3$	4,19	(0,187)	0,715	31°	4,06	(9200)
			4,40	(0,288)	0,865	- 15°		
			5,23	(0,303)	0,813	- 29°	5,12	(14800)
			5,91	(0,053)	0,319	xyz		
			6,18	(0,008)	0,123	xyz		
			6,53	(0,665)	1,078	xyz		
			6,61	(0,694)	1,096	xyz		
			6,74	(0,279)	0,688	xyz		
54	H	COOH	4,15	(0,116)	0,564	67°	4,28	(3460)
			4,50	(0,464)	1,085	Ox		
			5,16	(0,364)	0,898	170°	5,21	(14500)
			5,80	(0,024)	0,216	125°	5,64	(24000)
			5,93	(0,037)	0,268	6°		
			6,25	(0,337)	0,784	- 31°		
			6,49	(0,683)	1,097	- 146°		
			6,64	(0,254)	0,661	138°		

TABLEAU XXXXIII : Spectres d'absorption électronique mesurés(*225,407*) et calculés du dimèthyl-2,3 benzothiazolium nitré en position 5 ou 6. Dans le calcul PPP, le groupement nitro a été traité : (A)selon le modèle de FARMINER(*377*), (B) modèle classique, (C) avec inclusion de l'intégrale β_{00} = + 1,66 eV.

X	Essai (A)		Essai (B)				Essai (C)				ΔE_{exp} (eV)	(ε)
	ΔE_{calc} (eV)	(f)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Mt	θ_{pol}	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Mt	θ_{pol}		
5-NO_2	4,22	(0,041)	4,17	(0,046)	0,353	25°	4,28	(0,071)	0,436	- 112°		
	4,49	(0,036)	4,30	(0,059)	0,396	173°	4,64	(0,171)	0,649	- 161°	4,51	(7200)
	4,79	(0,818)	4,56	(0,466)	1,080	39°	5,06	(0,647)	1,209	- 176°	5,00	(25300)
	5,09	(0,210)	4,90	(0,205)	0,691	- 13°	5,30	(0,114)	0,495	112°	5,51	(16300)
	5,83	(0,127)	5,31	(0,021)	0,212	- 59°	5,82	(0,119)	0,483	- 152°	5,61	(17800)
	6,38	(0,041)	5,55	(0,118)	0,493	29°	6,31	(0,039)	0,266	- 64°		
	6,46	(0,133)	5,61	(0,531)	1,040	- 42°	6,44	(0,150)	0,516	- 159°		
	6,48	(0,164)	6,28	(0,042)	0,276	- 52°	6,95	(0,604)	0,997	- 163°		
			6,43	(0,090)	0,400	42°						
			6,48	(0,116)	0,453	- 25°						
			6,87	(0,036)	0,244	22°						
6-NO_2	4,05	(0,113)	3,98	(0,092)	0,514	41°	4,19	(0,108)	0,541	- 115°	4,07	(-)
	4,49	(0,441)	4,36	(0,412)	1,040	- 20°	4,64	(0,371)	0,956	179°	4,42	(8700)
	4,81	(0,242)	4,58	(0,052)	0,359	- 93°	5,06	(0,310)	0,837	- 19°	5,21	(11700)
	5,34	(0,120)	5,05	(0,062)	0,375	- 166°	5,51	(0,081)	0,410	- 145°	5,56	(21400)
	5,76	(0,132)	5,13	(0,145)	0,568	- 130°	5,75	(0,104)	0,454	140°		
	6,28	(0,289)	5,50	(0,287)	0,771	173°	6,24	(0,229)	0,647	- 14°		
	6,37	(0,154)	5,84	(0,301)	0,767	- 120°	6,42	(0,094)	0,409	- 137°		
	6,40	(0,030)	6,23	(0,197)	0,601	- 19°	6,83	(0,574)	0,980	- 143°		
	6,96	(0,902)	6,36	(0,088)	0,398	32°						
			6,40	(0,007)	0,111	58°						
			6,82	(0,128)	0,463	41°						

B - SELS D'IMIDAZOLIUM ET DE PYRAZOLIUM :

Du fait de la symétrie particulière de ces composés, nous avons considéré les deux atomes d'azote comme équivalents et nous leur avons attribué une électronégativité χ_M^{σ} de 37,19, soit la moyenne arithmétique des électronégativités de l'atome d'azote dans les états d'hybridation ($trtrtr\pi$) et ($trtrtr\pi^2$) (cf. Tableau VII). Les valeurs retenues pour le facteur K de la formule de DEWAR et MORITA sont de 65.10^{-4} pour les sels d'imidazolium et de 11.10^{-3} pour la série pyrazolique.

1°) DIAGRAMMES ELECTRONIQUES :

Les diagrammes de charges obtenus à partir de différentes méthodes quantiques pour l'état fondamental des ions imidazolium et pyrazolium sont reproduits dans le Tableau XXXXIV.

Dans le cadre de la méthode P.P.P., la version V.E.S.C.F. (*67*) et le modèle des charges de coeur fractionnaires conduisent à une même estimation de la charge π des atomes d'azote de l'ion imidazolium. Mais, contrairement au procédé de "l'électronégativité variable", le modèle que nous avons utilisé attribue aux deux types de carbone une charge π, ou même une "pseudo charge totale" en très bon accord avec les résultats E.H.T. de ADAM et GRIMISON (*127, 177*). La charge nette très positive obtenue pour l'atome de carbone 2 est tout-à-fait cohérente avec les données de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton (*194, 424, 425*) et du ^{13}C (*129, 194*) pour l'imidazolium, le diméthyl-1,3 imidazolium et le benzimidazolium. Cette cohérence est, de plus, confirmée par le fait que la nitration et la sulfonation de l'imidazole protoné n'ont lieu qu'en position 4 ou 5 (*177*).

TABLEAU XXXXIV : Diagrammes de charges obtenus pour l'état fondamental des ions imidazolium (58) et pyrazolium (87).

SEL N°	ATOME	HMO (*199*)	VESCF (*67*)	EHT (*127, 177*)			PPP		
		π	π	σ	π	σ+π	σ (assumée)	π	σ+π
58	1		1,512	3,74	1,52	5,26	3,403	1,503	4,906
	2		0,997	2,66	0,85	3,51	2,745	0,954	3,699
	4		0,990	2,89	1,06	3,95	2,873	1,020	3,893
87	1	1,512					3,467	1,443	4,910
	3	0,924		2,83	0,90	3,73	2,784	1,065	3,849
	4	1,128		3,04	1,11	4,15	3,000	0,984	3,984

Pour l'ion pyrazolium, les calculs H.M.O. de FINAR (*199*) et E.H.T. de ADAM et GRIMISON (*127, 177*) attribuent aux atomes de carbone adjacents aux atomes d'azote une charge π inférieure à l'unité, celle de l'atome C_4 étant supérieure à 1. Nos calculs sont en désaccord sur ce point ; toutefois, compte tenu de la polarisation choisie pour le squelette σ, la charge totale des carbones 3 et 5 est très inférieure à celle du carbone 4, et on retrouve alors les résultats de la méthode E.H.T. On remarque que les charges σ que nous nous sommes fixées sont tout à fait comparables à celles auxquelles conduit la méthode de HOFFMANN. Confirmant ces résultats, le signal du ^{13}C relatif aux atomes de carbone 3 et 5 est situé à champ plus faible que celui du benzène (*129*). Enfin, la bromuration et la nitration du pyrazole protoné ne conduisent qu'aux dérivés substitués en position 4 (*426*).

2°) SPECTRES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE :

Nos calculs retrouvent avec une excellente précision le fait que les sels d'imidazolium et de pyrazolium n'absorbent qu'à une longueur d'onde inférieure à 230 nm. Toute introduction de groupement méthyle sur ces composés entraîne un déplacement bathochrome de cette transition (Tableaux XXXXV et XXXXVI.)

Les spectres des sels de benzimidazolium et d'indazolium présentent, au-delà de 200 nm, quatre bandes analogues à celles observées et calculées en série benzothiazolique et benzoxazolique. SCHUTT et ZIMMERMANN (*427*) ont montré, par une étude spectroscopique en lumière polarisée, que les deux premières bandes d'absorption du perchlorate de benzimidazolium situées vers 275 et 240 nm sont polarisées selon deux axes orthogonaux. Elles correspondent donc aux transitions α et p dans la notation de CLAR. Si notre calcul rend parfaitement compte de la position de la bande α, le second massif d'absorption est toutefois prévu à trop grande longueur d'onde. Comme le confirment les calculs effectués par SERAFIMOV et coll. (*196*) sur le benzimidazole, l'introduction, dans le processus autocohérent, du raffinement qui consiste à corriger, à chaque itération, les intégrales de résonance en fonction des indices de liaison obtenus, n'améliore aucunement le spectre calculé. En fait, nous avons vérifié que le mécanisme de l'interaction de configurations est à l'origine du désaccord : l'influence de ce procédé mathématique sur les première et troisième transitions est, en effet, assez faible ; elle est, par contre, importante sur la seconde, dont l'énergie passe de la valeur de 5,17 eV (240 nm) avant I.C. à 4,66 eV (266 nm) après I.C. (*).

(*) *MORITA et NAGAKURA (101) ont calculé le spectre d'absorption du cation cytosinium en considérant que les deux atomes d'azote participaient au système π par 1,5 électrons chacun. Le même modèle appliqué à notre cas situe respectivement les trois premières transitions du triméthyl-1,2,3 benzimidazolium à 4,50, 4,51 et 5,70 eV et celles du triméthyl-1,2,3 indazolium à 4,09, 4,48 et 5,38 eV. Ce modèle serait donc assez satisfaisant si la charge nette négative obtenue pour l'atome de carbone hétérocyclique, à l'état fondamental, n'était inacceptable.*

TABLEAU XXXXV : Spectres d'absorption électronique de divers sels d'imidazolium et de benzimidazolium.

SEL n°	ΔE_{calc} (eV) (f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV) (ε)
58	5,75 (0,257)	0,715	Ox'	5,96 (4900) (a)
59	5,73 (0,246)	0,700	178°	5,90 (4260)
	6,98 (0,019)	0,178	87°	(a)
60	4,52 (0,102)	0,507	Oy	4,52 (6300)
	4,66 (0,047)	0,338	Ox	5,14 (4000)
	5,59 (0,728)	1,220	Ox	>5,90 (>10000)
	6,22 (0,010)	0,137	Oy'	
	6,88 (0,664)	1,050	Oy'	
	6,94 (0,819)	1,161	Ox'	(b)
61	4,45 (0,106)	0,523	- 92°	4,41 (4000)
	4,65 (0,045)	0,339	- 177°	5,00 (7950)
	5,56 (0,723)	1,219	- 1°	
	6,20 (0,012)	0,150	- 76°	
	6,84 (0,498)	0,912	- 92°	
	6,91 (0,816)	1,161	- 178°	(c)
62	4,63 (0,102)	0,501	Oy'	4,51 (7950)
	4,66 (0,065)	0,399	Ox'	5,20 (4450)
	5,53 (0,784)	1,273	Ox	>5,70 (-)
	6,22 (0,004)	0,086	Oy'	
	6,85 (0,682)	1,066	Oy'	
	6,91 (0,812)	1,159	Ox'	(a)
63	4,38 (0,112)	0,540	Oy'	4,48 (5500)
	4,64 (0,045)	0,332	Ox'	4,85 (5350)
	5,53 (0,716)	1,216	Ox	
	6,18 (0,012)	0,151	Oy'	
	6,77 (0,270)	0,675	Oy'	
	6,89 (0,817)	1,165	Ox'	(c)

.../...

TABLEAU XXXXV (suite)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
64	4,49	(0,112)	0,533	Oy'	4,46	(8200)
	4,64	(0,063)	0,393	Ox'	4,96	(5400)
	5,48	(0,767)	1,265	Ox	>5,40	(-)
	6,17	(0,006)	0,105	Oy'		
	6,76	(0,350)	0,769	Oy'		
	6,86	(0,825)	1,172	Ox'	(d)	
65	4,36	(0,323)	0,920	- 103°	4,50	(7950)
	4,60	(0,008)	0,137	xyz	4,61	(10000)
	4,72	(0,047)	0,336	155°		
	4,89	(0,071)	0,407	51°		
	5,65	(0,022)	0,211	xyz		
	5,68	(0,831)	1,293	6°	>5,60	(>16000)
	6,16	(0,004)	0,084	xyz		
	6,45	(0,192)	0,583	- 91°		
	6,70	(0,849)	1,203	xyz		
	6,72	(0,200)	0,583	xyz		
	6,91	(0,098)	0,403	xyz	(a)	
66	4,27	(0,336)	0,948	78°	4,47	(9800)
	4,48	(0,010)	0,161	xyz		
	4,69	(0,040)	0,313	154°	4,59	(11500)
	4,77	(0,049)	0,344	45°		
	5,62	(0,709)	1,201	- 172°		
	5,71	(0,145)	0,539	xyz		
	6,13	(0,001)	0,042	21°		
	6,42	(0,110)	0,442	xyz		
	6,62	(0,466)	0,897	xyz		
	6,64	(0,478)	0,907	xyz		
	6,83	(0,078)	0,362	xyz		
	6,95	(0,330)	0,737	xyz	(c)	

.../...

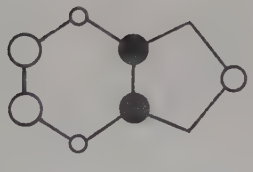
TABLEAU XXXXV (fin)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
67	4,35	(0,036)	0,305	Ox'		
	4,37	(0,003)	0,082	xyz		
	4,47	(0,128)	0,571	Oy'	4,44	(13200)
	4,68	(0,030)	0,271	Ox'		
	5,57	(0,952)	1,397	Ox	5,28	(12600)
	5,86	(0,496)	0,983	xyz	>5,75	(-)
	6,20	(0,006)	0,109	xyz		
	6,60	(0,405)	0,838	Ox		
	6,78	(0,000)	0,000	xyz		
	6,87	(0,258)	0,655	Oy'		
	6,96	(0,760)	1,117	Oy'		
	6,98	(0,610)	1,000	Ox'	(a)	

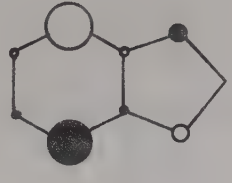
Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale :

(a) HCl 1N, LEANDRI et coll. (*428*) ; (b) $HClO_4$, SCHÜTT et ZIMMERMANN (*427*) ; (c) HCl 0,1N, POZHARSKII (*431*) ; (d) EtOH acide, DENNILAULER (*225*).

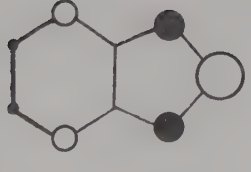
LEANDRI et coll. (*428*), entre autres, sur la base de leur étude expérimentale systématique, considèrent que la bande de plus basse énergie est due au chromophore benzénoïde perturbé par l'hétérocycle. La seconde bande correspondrait, toujours selon ces auteurs, à la résonance de l'hétérocycle dont le comportement serait indépendant du fait de la symétrie particulière du benzimidazole (transition "amidinique"). La validité de ce modèle, qui ne s'appuie que sur des considérations de mésomérie, n'est pas confirmée par les résultats de nos calculs. La première transition du benzimidazolium correspond pour un poids de 95 % à la configuration $\phi_{n,n+1}$; la seconde aux configurations $\phi_{n-1,n+1}$ (54 %) et $\phi_{n,n+2}$ (38 %). Les quatre orbitales moléculaires mises en jeu sont tout à fait semblables à celles obtenues par MOMICCHIOLI et RASTELLI (*404*) pour les niveaux correspondants de la molécule d'indole :



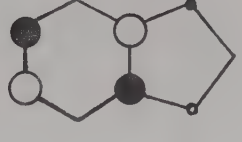
ψ_{n-1}



ψ_n



ψ_{n+1}



ψ_{n+2}

(La surface de chaque cercle est proportionnelle à la valeur du coefficient $c_{i\mu}$. *Les cercles blancs correspondent aux coefficients positifs).*

Les transitions responsables des bandes α et p mettant en jeu l'orbitale ψ_{n+1}, la participation de l'hétérocycle est donc importante dans les deux cas. C'est ce qu'il ressort des diagrammes de charges obtenus pour les états excités correspondants : les deux premières transitions sont accompagnées, comme dans le cas du benzothiazolium, d'un important transfert de charge intramoléculaire du noyau aromatique vers la partie hétérocyclique.

Les bandes α et p du triméthyl-1,2,3 indazolium sont prévues à plus grande longueur d'onde que celles du composé benzimidazolique homologue, en parfait accord avec les données expérimentales (cf. Fig. 17). Comme le confirment les travaux déjà cités de SCHUTT et ZIMMERMANN (*427*), les axes de polarisation de ces deux transitions sont à peu près orthogonaux.

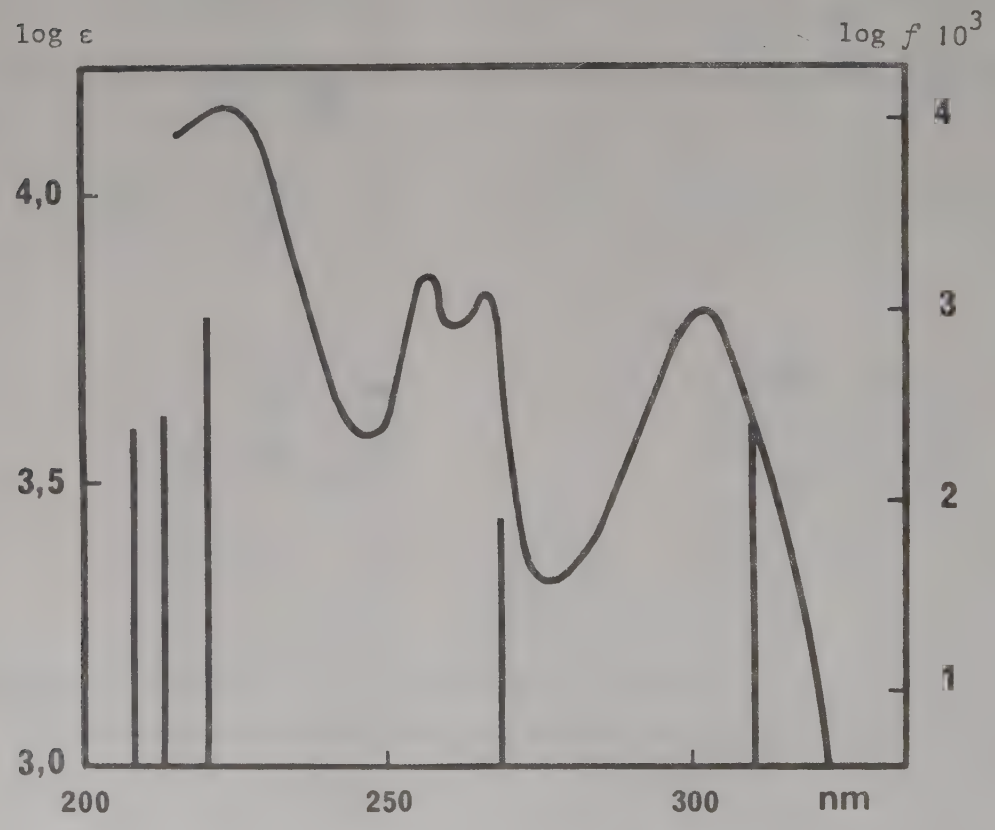


Figure 17 : Spectre d'absorption électronique du tosylate de triméthyl-1,2,3 indazolium mesuré dans l'éthanol (*225*) et calculé par la méthode P.P.P.

TABLEAU XXXXVI : Spectres d'absorption électronique de divers ions pyrazolium. Les valeurs expérimentales ont été obtenues dans HCl 1N par DAL MONTE et coll. (*432*), sauf pour le triméthyl-1,2,3 indazolium (100) dont le spectre a été mesuré dans l'éthanol acide par DENNILAULER (*225*).

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
87	5,83	(0,172)	0,580	- 126°	5,77	(4680)
	6,69	(0,319)	0,738	- 36°		
88	5,71	(0,215)	0,655	- 110°	5,66	(5250)
	6,46	(0,357)	0,795	145°		
89	5,65	(0,230)	0,682	73°	5,69	(6160)
	6,43	(0,241)	0,654	139°		
90	5,54	(0,191)	0,627	- 126°	5,51	(4270)
	6,67	(0,247)	0,650	- 36°		
91	5,48	(0,302)	0,794	- 97°	5,56	(6910)
	6,30	(0,230)	0,646	144°		
92	5,58	(0,236)	0,695	- 136°	5,61	(5900)
	6,16	(0,321)	0,771	- 36°		
93	5,41	(0,234)	0,703	- 112°	5,44	(6160)
	6,40	(0,204)	0,603	136°		
94	5,57	(0,235)	0,694	- 126°	5,64	(7600)
	6,18	(0,281)	0,721	- 36°		
95	5,24	(0,285)	0,788	- 104°	5,30	(6600)
	6,24	(0,221)	0,636	- 41°		
96	5,44	(0,278)	0,763	- 113°	5,53	(7400)
	5,99	(0,310)	0,769	149°		
97	5,31	(0,240)	0,719	- 132°	5,34	(5900)
	6,16	(0,291)	0,734	- 35°		
98	5,33	(0,248)	0,728	- 126°	5,41	(7950)
	6,18	(0,237)	0,661	- 36°		

.../...

TABLEAU XXXXVI (fin)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
99	5,20	(0,278)	0,781	- 117	5,34	(7400)
	5,99	(0,280)	0,731	- 34°		
100	4,00	(0,243)	0,833	116°	4,09	(6350)
	4,61	(0,077)	0,437	- 9°	4,65	(6600)
	5,64	(0,861)	1,321	35°	5,54	(14400)
	5,83	(0,270)	0,727	157°		
	5,98	(0,223)	0,652	1°		
	6,70	(0,531)	0,952	- 24°		

- Influence des substituants phényles :

La présence d'un groupement phényle fixé sur un atome d'azote a un double effet sur le spectre du benzimidazolium (*428*) : la première bande s'élargit considérablement et perd sa structure fine, tout en augmentant d'intensité ; la bande p initiale, déplacée vers les grandes longueurs d'onde, est alors en partie masquée par le premier massif d'absorption. Les résultats théoriques sont en très bon accord avec ces observations : ainsi, la force oscillatrice de la première transition est trois fois plus élevée que celle relevée dans le cas du benzimidazolium non substitué ; deux transitions supplémentaires sont, de plus, prévues entre 250 et 290 nm, ce qui expliquerait l'élargissement notable de la première bande.

L'introduction d'un groupement phényle en position 2 de la base benzimidazolique étend le système conjugué (*156, 429*). Ceci se traduit par un important déplacement bathochrome de la première bande. La quaternisation de l'atome d'azote obligeant le substituant phényle à tourner par rapport au plan de l'hétérocycle, le spectre expérimental du diméthyl-1,3 phényl-2 benzimidazolium est comparable à celui du sel non substitué (*428, 430*). Comme dans le cas précédent, le calcul prévoit la présence de quatre transitions dans la zone située entre 250 et 290 nm ; toutefois, aucune d'entre elles ne possède de force oscillatrice élevée.

- Influence des groupements fonctionnels :

Les spectres d'absorption expérimentaux et théoriques des sels de benzimidazolium comportant un groupement fonctionnel fixé sur le noyau aromatique sont regroupés dans le Tableau XXXXVII. De même qu'en série benzothiazolique, on note la faible influence des groupements chloro et méthoxy lorsqu'ils sont situés en position 5 ou 6. Dans le cas du triméthyl-1,2,3 dichloro-5,6 benzimidazolium, l'effet conjugué des divers substituants entraîne un déplacement bathochrome des trois premières bandes observées pour le sel non substitué, en bon accord avec nos résultats théoriques.

La présence en position 4 ou 7 d'un groupement fonctionnel se traduit par un important déplacement vers le rouge de la première transition.

Ceci s'explique dans la mesure où les coefficients des orbitales atomiques relatives aux atomes de carbone 5 et 6 sont pratiquement nuls dans les orbitales ψ_n et ψ_{n+1}, seules concernées par la transition α ; au contraire, les valeurs des coefficients des orbitales pz des atomes 4 et 7 y sont importantes. Dans le cas des dérivés nitrés, outre la profonde perturbation due au substituant, les mêmes effets sont prévus et observés. Le modèle théorique classique choisi pour le groupement nitro donne une très bonne estimation des spectres d'absorption, même si la largeur considérable de la première bande masque la présence de plusieurs transitions (*428*, *434*).

Le cas des amino-benzimidazoles et de leurs sels fera l'objet d'un paragraphe séparé.

TABLEAU XXXXVII : Spectres d'absorption électronique de divers sels de benzimidazolium substitués par des groupements fonctionnels (méthode P.P.P.).

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
68	4,45	(0,112)	0,536	117°	4,37	(5700)
	4,62	(0,064)	0,398	21°	5,17	(3800)
	5,52	(0,746)	1,243	6°	>5,80	(>20000)
	6,13	(0,017)	0,180	16°		
	6,80	(0,933)	1,252	- 100°		
	6,83	(0,701)	1,083	167°	(a)	
69	4,40	(0,099)	0,506	Oy'	4,21	(-)
	4,49	(0,148)	0,613	Ox'	4,86	(-)
	5,35	(0,669)	1,195	Ox	5,56	(-)
	5,98	(0,044)	0,289	Oy		
	6,59	(0,681)	1,087	Ox'		
	6,61	(0,837)	1,203	Oy'		
	6,94	(0,206)	0,582	Ox	(b)	
70	4,41	(0,115)	0,545	57°	4,51	(8900)
	4,61	(0,058)	0,380	- 23°	5,16	(4460)
	5,49	(0,662)	1,173	- 7°	>5,85	(>10000)
	6,11	(0,026	0,220	176°		
	6,75	(0,721)	1,105	- 117°		
	6,82	(0,839)	1,185	156°	(c)	
71	4,27	(0,103)	0,525	91°	-	
	4,62	(0,012)	0,169	Ox	4,74	(5000)
	5,50	(0,798)	1,287	- 2°	>5,60	(>20000)
	6,08	(0,059)	0,333	- 104°		
	6,81	(0,646)	1,041	Oy'		
	6,94	(0,716)	1,086	179°	(c)	
72	4,35	(0,119)	0,559	- 59°	4,37	(6300)
	4,58	(0,062	0,392	- 164°		
	5,46	(0,650)	1,166	8°	5,51	(7900)
	6,09	(0,017)	0,177	6°		
	6,73	(0,671)	1,068	- 57°		
	6,79	(0,791)	1,153	- 156°	(c)	

TABLEAU XXXXVII (suite)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
73	3,96	(0,090)	0,509	4°		
	4,28	(0,194)	0,720	- 27°	4,41	(9350)
	4,71	(0,157)	0,616	119°		
	5,03	(0,020)	0,212	35°		
	5,44	(0,188)	0,628	- 108°		
	5,76	(0,568)	1,061	- 1°	5,47	(20900)
	5,89	(0,356)	0,831	38°		
	6,30	(0,044)	0,281	113°		
	6,58	(0,015)	0,160	54°	(c)	
74	3,70	(0,256)	0,889	94°		
	4,20	(0,047)	0,359	168°	4,27	(9800)
	4,83	(0,053)	0,353	- 94°		
	5,05	(0,025)	0,240	- 20°		
	5,37	(0,055)	0,342	- 2°		
	5,68	(0,286)	0,758	- 179°	5,38	(4160)
	5,98	(0,907)	1,317	2°	>5,60	(-)
	6,36	(0,016)	0,169	- 136°		
	6,74	(0,008)	0,118	107°		
	6,88	(0,254)	0,649	- 65°	(c)	
75	4,04	(0,066)	0,431	164°		
	4,36	(0,190)	0,706	21°	4,38	(9130)
	4,67	(0,193)	0,687	58°		
	5,05	(0,011)	0,160	- 43°		
	5,37	(0,148)	0,561	70°		
	5,74	(0,455)	0,951	12°	5,40	(21400)
	5,84	(0,477)	0,966	147°		
	6,28	(0,048)	0,296	64°		
	6,50	(0,025)	0,207	- 56°	(c)	

TABLEAU XXXXVII (fin)

SEL n°	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
76	4,02	(0,085)	0,490	6°		
	4,37	(0,168)	0,664	- 21°	4,38	(9130)
	4,65	(0,196)	0,694	124°		
	5,07	(0,016)	0,188	53°		
	5,35	(0,141)	0,548	- 110°	5,40	(21400)
	5,74	(0,321)	0,800	- 13°		
	5,82	(0,598)	1,084	32°		
	6,28	(0,044)	0,284	113°		
	6,47	(0,035)	0,248	57°	(c)	
77	3,78	(0,260)	0,887	95°		
	4,27	(0,047)	0,356	168°	4,25	(10000)
	4,76	(0,052)	0,354	Oy'		
	5,07	(0,019)	0,208	- 17°		
	5,28	(0,046)	0,316	- 6°	5,28	(2700)
	5,62	(0,165)	0,578	- 174°		
	5,96	(0,997)	1,382	- 176°	>5,50	(-)
	6,33	(0,017)	0,173	- 136°		
	6,62	(0,007)	0,112	136°		
	6,89	(0,356)	0,768	- 75°	(c)	

Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale :

(a) HCl 0,01N, STECK et coll.(*433*); (b) EtOH acide, DENNILAULER (*225*); (c) HCl 1N, LEANDRI et coll.(*428*).

3°) SITE DE PROTONATION DANS LES AMINO-BENZIMIDAZOLES :

La protonation des amino-benzimidazoles pose un double problème théorique, l'un de tautomérie, l'autre de mise en évidence de site préférentiel de protonation, problèmes dont une méthode de type "π" ne peut que difficilement rendre compte. Les précédentes études de protonation des amino-pyridines (*64*), des amino-acridines (*124*), d'azoles (*181*) et de diverses purines (*345, 376, 435-438*) ont conduit à des résultats plus ou moins satisfaisants selon les méthodes et modèles quantiques mis en oeuvre.

Nous utiliserons la méthode C.N.D.O./S. de DEL BENE et JAFFE puisque la spectroscopie d'absorption électronique est, dans notre cas, une importante méthode d'investigation physico-chimique.

Dans la mesure où l'entropie peut être considérée comme constante ou, tout au moins, proportionnelle à l'énergie de protonation, la basicité des hétérocycles aromatiques peut être reliée à l'énergie de protonation (*352*) :

$$pK_a \propto \Delta E_T \qquad (76)$$

avec :
$$\Delta E_T = E_T \text{ (base)} - E_T \text{ (sel)} \qquad (77)$$

Comme précédemment, E_T représente la somme de l'énergie électronique de tous les électrons de valence, E_{elec}, de l'énergie de répulsion internucléaire, E_R, et du terme de solvatation, E_{solv}.

L'énergie de répulsion des coeurs est évaluée selon le modèle "du puits positif" proposé par PARR et PARISER (355) (formule (68)). Ce choix a été précédemment discuté lors de l'étude de la formation des anhydrobases monomères.

Le terme de solvatation est calculé par la formule (42) proposée par JANO (*268*). Les pK_a ayant été mesurés dans l'eau, la constante diélectrique D_S est de 78,50 (*439*).

Nous nous sommes fixé une géométrie identique pour les hétérocycles, qu'ils soient protonés ou non (Tableau VIII). Le groupe de symétrie C_{2v} ainsi imposé à la molécule de benzimidazole se justifie par les résultats obtenus pour ce composé par la spectroscopie d'absorption électronique en phase vapeur d'une part (*405*) et par ceux de la Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C (*194*), d'autre part. Les longueurs choisies pour les liaisons N-H et C-N du groupement amino sont respectivement de 1,02 et 1,38 Å, l'angle C-N-H étant de 120°. Le groupement $-NH_3^+$ est considéré comme tétrahédrique, avec des liaisons $N-H^+$ de 1,03 Å (*221*).

a- Distributions électroniques et moments dipolaires :

Les diagrammes de charges ne seront pas reproduits "in extenso" pour tous les composés. Seuls ceux obtenus pour le benzimidazole et son sel, à partir de différentes méthodes quantiques, sont confrontés dans les Tableaux XXXXVIII et XXXXIX.

La protonation de la base entraîne une diminution générale de la densité σ de tous les atomes (sauf du carbone 2), mais la majeure partie de la densité électronique du proton additionnel provient du doublet libre de l'azote.

En ce qui concerne les amino-benzimidazoles, la charge totale de l'atome d'azote exocyclique est sensiblement identique ($\simeq$ 5,21) que le groupement amino soit fixé en position 4 ou 5, mais elle est légèrement inférieure dans le cas du dérivé substitué en position 2. De même, l'amino-2 benzimidazole possède l'indice de liaison π P_{C-N} (amino) le plus élevé.

Le moment dipolaire total de chaque base a été calculé en tenant compte de la contribution des charges atomiques et de celle des dipôles atomiques (*440*). Les résultats sont regroupés dans le Tableau L. Seul le moment dipolaire du benzimidazole a été mesuré par MINKIN et coll. (*441*), et on constate un excellent accord avec la valeur théorique. Notons qu'à partir de la même méthode quantique, nous avions précédemment obtenu (*149*) une aussi bonne précision pour la molécule de benzoxazole.

TABLEAU XXXXVIII : Diagrammes de charges obtenus pour la molécule de benzimidazole (état fondamental). Les résultats C.N.D.O./2 de PUGMIRE et GRANT (*194*) correspondent à des valeurs moyennes par rapport au pseudo-axe de symétrie.

ATOME	H.M.O. (*179*)	P.P.P.	E.H.T.		C.N.D.O/2 (*194*)		C.N.D.O/S	
	π	π	σ	π	σ	π	σ	π
N_1	1,598	1,748	3,696	1,553	3,721	1,451	3,374	1,712
C_2	0,903	0,882	2,604	0,754	2,891	0,951	2,954	0,923
N_3	1,321	1,291	4,494	1,553	3,721	1,451	4,011	1,239
C_4	1,028	1,000	3,053	1,053	2,987	1,035	2,999	1,025
C_5	1,033	1,011	3,050	1,040	2,985	1,020	3,007	1,011
C_6	1,030	1,010	3,050	1,040	2,985	1,020	3,009	1,020
C_7	1,034	1,033	3,053	1,053	2,987	1,035	2,985	1,042
C_8	1,016	1,040	2,782	0,977	2,911	1,019	2,916	1,039
C_9	1,035	0,986	2,744	0,977	2,911	1,019	2,958	0,988
H_1			0,754				0,893	
H_2			0,938				0,947	
H_4			0,947		(valeurs non reportées)		0,985	
H_5			0,947				0,987	
H_6			0,947				0,986	
H_7			0,944				0,992	

TABLEAU XXXXIX : Diagrammes électroniques à l'état fondamental obtenus pour l'ion benzimidazolium

ATOME	P.P.P.		E.H.T.		C.N.D.O./2 (194)		C.N.D.O./S	
	σ (fixée)	π	σ	π	σ	π	σ	π
N_1	3,403	1,535	3,691	1,553	3,539	1,543	3,411	1,601
C_2	2,745	0,914	2,634	0,754	2,875	0,838	2,974	0,762
C_4	3,000	0,986	3,051	1,053	2,983	1,018	2,987	1,010
C_5	3,000	0,954	3,050	1,040	3,006	0,969	3,028	0,949
C_8	2,873	1,068	2,778	0,977	2,865	1,051	2,888	1,058
H_1			0,752				0,841	
H_2			0,937	(valeurs non reportées)			0,883	
H_4			0,946				0,964	
H_5			0,946				0,952	

TABLEAU L : Valeurs expérimentale (*441*) et théoriques des moments dipolaires des bases benzimidazoliques.

COMPOSE	μ_{atom} (D)	μ_{sp} (D)	μ_T (D)	μ_{exp} (D)
Benzimidazole	2,09	2,15	4,05	4,03
Amino-2 benzimidazole	3,02	2,27	4,86	
Imino-2 benzimidazoline	2,70	1,66	3,72	
Amino-4 benzimidazole	0,89	1,76	2,76	
Amino-5 benzimidazole	1,59	2,08	3,58	

b- Sites de protonation et pK_a :

Les différentes contributions énergétiques associées à chaque forme sont regroupées dans le Tableau LI.

Dans le cas de l'amino-2 benzimidazole, la position du groupement substituant rend possible l'existence d'un équilibre tautomère de type guanidine (*433, 442*) :

Les résultats théoriques confèrent à la forme amino une stabilité supérieure d'environ 0,40 eV. Si l'on tient compte de la solvatation, la différence énergétique entre les deux formes n'est plus que de 0,25 eV. ARON et ELVIDGE (*443*) suggèrent que la présence de bandes d'absorption à 3448 et 3306 cm^{-1} dans le spectre I.R. de l'amino-3 indazole met en évidence une forme amino prédominante ; les résultats de spectroscopie U.V. obtenus par COOPER (*444*) vont dans le même sens. De même, VON STURM et HANS (*400*), à partir d'une étude polarographique, et COSTA (*445*), sur la base de données spectroscopiques U.V. et Infra-Rouge, ont montré que l'amino-2 benzothiazole existait préférentiellement sous cette forme. La même conclusion a été suggérée par DESAI et coll. (*446*) à propos de l'amino-2 benzoxazole.

Nos calculs prévoient, par ailleurs, une plus grande stabilité pour les formes monoprotonées que pour les bases libres ; il en est de même pour les bications par rapport aux composés monoprotonés. L'inclusion du terme de solvatation ne modifie pas ce résultat. Si l'on considère la première protonation, la forme azolium serait favorisée par rapport à la forme ammonium, sauf si le groupement amino est fixé en position 4. Cette exception n'est confirmée ni par l'étude spectroscopique ultraviolette (*428*) ni par la valeur expérimentale du pK_a (*447*). Dans le cas des azines comportant un groupement amino en position péri, les énergies d'interaction entre atomes non liés semblent jouer un rôle non négligeable (*68, 347*). La négligence de ce terme dans nos calculs pourrait donc être à l'origine du désaccord.

Il a été, en effet, prouvé, sur la base de divers résultats physico-chimiques, que le premier site de protonation des amino-pyridines (*448*), amino-quinoléines (*449, 450*) et amino-acridines (*448*) est toujours l'atome d'azote endocyclique. A partir de récentes mesures de R.M.N. protonique à basse température, WAGNER et PHILIPSBORN (*451, 452*) aboutissent à la même conclusion pour le cas des amino-pyrimidines et de diverses bases puriques. D'après les travaux de NAGARAJAN et RAO (*453*), il en serait encore de même pour l'amino-2 benzothiazole. Notons que l'étude effectuée par WILLIAMS (*454*) des spectres d'absorption électronique de benzothiazoles comportant un groupement amino fixé sur le noyau aromatique ne sont guère utilisables ici, puisque la concentration en acide choisie par cet auteur est suffisante pour entraîner la formation de composés diprotonés.

TABLEAU LI : Energies de divers amino-benzimidazoles ainsi que de leurs sels calculés par la méthode C.N.D.O./S.

COMPOSE	E_{elec} (eV)	E_R (eV)	E_{solv} (eV)	$E_{elec} + E_R$ (eV)	E_{Totale} (eV)
Benzimidazole	- 5106,278	3417,824	- 0,350	- 1688,454	- 1688,804
Benzimidazolium	- 5291,417	3578,613	- 2,341	- 1712,804	- 1715,145
Amino-4 benzimidazole	- 6251,517	4296,220	- 0,508	- 1955,297	- 1955,805
Amino-4 benzimidazolium	- 6453,388	4475,498	- 2,472	- 1977,889	- 1980,361
Ammonium-4 benzimidazole	- 6450,457	4471,041	- 3,230	- 1979,416	- 1982,646
Amino-4 benzimidazole biprotoné	- 6652,486	4653,593	- 8,574	- 1998,893	- 2007,467
Amino-5 benzimidazole	- 6203,050	4247,636	- 0,548	- 1955,414	- 1955,962
Amino-5 benzimidazolium	- 6396,978	4416,461	- 2,423	- 1980,518	- 1982,941
Ammonium-5 benzimidazole	- 6391,681	4412,986	- 2,657	- 1978,695	- 1981,352
Amino-5 benzimidazole biprotoné	- 6584,951	4586,360	- 8,286	- 1998,591	- 2006,877
Amino-2 benzimidazole	- 6200,607	4243,059	- 0,655	- 1957,547	- 1958,202
Imino-2 benzimidazoline	- 6220,954	4263,829	- 0,825	- 1957,126	- 1957,951
Amino-2 benzimidazolium	- 6402,894	4422,398	- 2,462	- 1980,496	- 1982,958
Ammonium-2 benzimidazole	- 6390,979	4412,082	- 3,404	- 1978,896	- 1982,300
Amino-2 benzimidazole biprotoné	- 6592,730	4594,925	- 9,089	- 1997,804	- 2006,893

TABLEAU LII : Valeurs expérimentales des pK_a de première protonation de divers amino-benzimidazoles et résultats théoriques obtenus par la méthode C.N.D.O./S. Les variations énergétiques sont calculées en admettant que la protonation a lieu sur l'azote endocyclique.

BENZIMIDAZOLE	$\Delta(E_{elec}+E_R)$ (eV)	ΔE_T (eV)	q_N endo	q_N amino	$P.\dot{I}._n$ (eV)	pK_{a_1}		
-	24,350	26,341	5,250	-	10,77	5,48[a]	5,40[b]	5,53[c]
Amino-4	22,592	24,556	5,245	5,211	10,75	5,30[b]		
Amino-5	25,104	26,979	5,256	5,214	10,66	6,11[a]	6,60[b]	
Amino-2	22,949	24,756	5,301	5,189	10,54	7,54[c]		

TABLEAU LIII : Valeurs expérimentales des pK_a de seconde protonation de divers amino-benzimidazoles et variations énergétiques obtenues par la méthode C.N.D.O./S.

BENZIMIDAZOLIUM	$\Delta(E_{elec}+E_R)$ (eV)	ΔE_T (eV)	pK_{a_2}	
Amino-4	21,004	27,106	1',50[b]	
Amino-5	18,073	23,936	3,07[a]	3,30[b]
Amino-2	17,308	23,935		

a : DAVIES et coll. (*455*) ; b : EFROS (*447*) ; c : ALBERT et coll. (*456*).

Divers résultats théoriques sont confrontés, dans les Tableaux LII et LIII, aux valeurs des pK_a mesurés. On constate tout d'abord l'absence totale de relation entre les énergies de protonation calculées et les forces basiques observées. Un désaccord semblable avait déjà été relevé par KONISHI et coll. (*64*) et VAUGHAN et O'DONNELL (*181*) dont les calculs σ-π avaient respectivement porté sur les aminopyridines et divers azoles.

L'ordre croissant des charges totales portées par l'azote imidazolique correspond, par contre, exactement à l'ordre relatif des pK_{a1}. Ce résultat est d'ailleurs étonnant dans la mesure où, contrairement à une opinion assez répandue, il n'est généralement pas vérifié (*345*).

NAKAJIMA et PULLMAN (*344, 345*) ont mis en évidence, pour plusieurs classes de composés, l'existence d'une corrélation négative entre la force basique des azines et le potentiel d'ionisation du doublet libre de leurs atomes d'azote. Bien que la méthode C.N.D.O. surestime certainement la délocalisation de ce doublet (*11*), l'examen des coefficients des fonctions d'onde permet d'attribuer aux électrons non appariés l'orbitale moléculaire σ la plus haute. Les potentiels d'ionisation alors évalués selon le théorème de KOOPMANS conduisent à une relation assez satisfaisante, mise à part une inversion peu significative des rangs respectifs de l'amino-4 benzimidazole et de la base non substituée ; les forces basiques de ces deux molécules sont d'ailleurs assez voisines.

c- Spectres d'absorption électronique :

Rappelons brièvement que le spectre d'absorption électronique du benzimidazole, en solution dans le cyclohexane, présente trois bandes distinctes (*427*) : la bande α à 282 nm (transition 0-0), la bande p vers 250 nm et la bande β vers 205 nm. Le spectre de la base protonée est assez similaire au précédent à la différence près, toutefois, que les trois massifs d'absorption sont légèrement déplacés vers les courtes longueurs d'onde.

D'après les travaux de LEANDRI et de ses collaborateurs (*428*) l'introduction d'un groupement amino en position 4 de la base benzimidazolique entraîne un important déplacement bathochrome des deux premières transitions, et plus particulièrement de la bande p. En présence d'acide chlorhydrique N/1000, on note un aplatissement général des massifs d'absorption. Si on augmente la concentration de l'acide, la première bande est ramenée vers les courtes longueurs d'onde et son coefficient d'extinction diminue ; de la même manière, le coefficient ε de la bande β diminue appréciablement. En présence d'HCl 1N, le spectre U.V. de l'amino-4 benzimidazole est sensiblement identique à celui de l'ion benzimidazolium et ne présente plus aucune absorption au-delà de 280 nm.

Si le groupement amino est fixé en position 5, seules les bandes α et β subissent de profondes transformations en milieu acide, mais la variation générale des courbes d'absorption est analogue à celle décrite précédemment.

Ce type d'étude systématique manque pour l'amino-2 benzimidazole. Le spectre de ce composé, en solution dans de l'acide chlorhydrique 0,01N, présente une première bande à 280 nm dont l'allure est tout à fait comparable à celle de la bande α du benzimidazolium (*433*). La bande p, par contre, est difficile à localiser et on n'observe aucune absorption entre 240 et 260 nm. Il est très vraisemblable que cette courbe d'absorption corresponde à une forme biprotonée prédominante.

Ces données expérimentales montrent sans ambigüité, tout au moins en ce qui concerne les dérivés aminés en position 4 ou 5, que le premier site de protonation est bien l'azote endocyclique. Il est, en effet, admis que, contrairement au cas du groupement $-NH_2$, le groupe $-NH_3^+$ peut être considéré comme purement inductif (*56*, *90*, *457*). C'est la raison pour laquelle le spectre U.V. de l'amino-benzimidazole en solution acide n'est analogue à celui de l'ion benzimidazolium qu'après protonation totale.

TABLEAU LIV - Spectres d'absorption électronique des amino-benzimidazoles et de leurs sels mono et biprotonés (méthode C.N.D.O./S.).

COMPOSE	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Nature de la transition	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
Benzimidazole	4,32	(0,014)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,40	(6300)
	4,34	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	4,90	(0,288)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,96	(5420)
	5,63	(0,480)	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,02	(31000)
	5,67	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,85	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	6,04	(0,510)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,17	(0,395)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,34	(0,524)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,97	(0,060)	$\pi \rightarrow \pi^*$	(a_1)	
Benzimidazolium	4,17	(0,187)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,52	(6300)
	4,20	(0,058)	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,14	(4000)
	4,83	(0,166)	$\pi \rightarrow \pi^*$	>5,90	(>10000)
	5,74	(0,034)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,94	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,29	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,44	(0,753)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,45	(0,925)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,70	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	(a_2)	
Amino-4 benzimidazole	4,11	(0,036)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,30	(4270)
	4,29	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	4,58	(0,329)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,68	(7590)
	5,43	(0,571)	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,63	(28800)
	5,68	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,69	(0,269)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,04	(0,066)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,06	(0,787)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,16	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	6,72	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,78	(0,132)	$\pi \rightarrow \pi^*$	(b_1)	

.../...

TABLEAU LIV (suite)

COMPOSE	ΔE_{calc} (eV)	(*f*)	Nature de la transition	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
Amino-4 benzimidazolium	3,44	(0,069)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,27	(-)
	4,09	(0,017)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,55	(4670)
	4,56	(0,428)	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,63	(25000)
	5,25	(0,167)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,97	(0,445)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,20	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,22	(0,636)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,45	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,78	(0,351)	$\pi \rightarrow \pi^*$	(b_2)	
Ammonium-4 benzimidazole	4,20	(0,093)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,75	(0,152)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,92	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,50	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,62	(0,766)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,90	(0,0005)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,96	(0,530)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,23	(0,384)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,45	(0,180)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,70	(0,158)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,90	(0,001)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
Amino-4 benzimidazole biprotoné	4,28	(0,100)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,70	(5000)
	4,62	(0,099)	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,13	(4250)
	4,95	(0,197)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,61	(0,041)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,23	(0,725)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,27	(0,940)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,33	(0,005)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,65	(0,0002)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,86	(0,0004)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	(b_3)	

.../...

TABLEAU LIV (suite)

COMPOSE	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Nature de la transition	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
Amino-5 benzimidazole	4,04	(0,075)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,20	(5250)
	4,34	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	4,83	(0,093)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,96	(4680)
	5,42	(0,466)	$\pi \rightarrow \pi^*$	>5,60	(-)
	5,52	(0,899)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,61	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,89	(0,438)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,94	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	6,23	(0,163)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,89	(0,134)	$\pi \rightarrow \pi^*$	(b_1)	
Amino-5 benzimidazolium	3,56	(0,219)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,12	(5000)
	4,18	(0,018)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,56	(0,155)	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,69	(19500)
	5,16	(0,325)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,98	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,04	(0,650)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,31	(0,693)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,45	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,75	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,76	(0,207)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,86	(0,026)	$\pi \rightarrow \pi^*$	(b_2)	
Ammonium-5 benzimidazole	4,20	(0,022)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,45	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	4,68	(0,103)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,31	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,53	(0,0004)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,57	(0,751)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,77	(0,983)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,24	(0,023)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,51	(0,169)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,85	(0,361)	$\pi \rightarrow \pi^*$		

TABLEAU LIV (suite)

COMPOSE	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Nature de la transition	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
Amino-5 benzimidazole biprotoné	4,32	(0,045)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,54	(5600)
	4,80	(0,070)	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,20	(3900)
	5,09	(0,340)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,68	(0,131)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,11	(0,0004)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,28	(0,729)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,33	(0,022)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,34	(0,934)	$\pi \rightarrow \pi^*$	(b_3)	
Amino-2 benzimidazole	4,23	(0,062)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,37	(7760)
	4,55	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	4,68	(0,420)	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,08	(6750)
	5,47	(0,251)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,57	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,78	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	5,99	(0,636)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,05	(0,529)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,32	(0,290)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,94	(0,089)	$\pi \rightarrow \pi^*$	(c)	
Imino-2 benzimidazoline	4,20	(0,124)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,58	(0,000)	$n \rightarrow \pi^*$		
	4,78	(0,095)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,26	(0,796)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,87	(0,335)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,06	(0,306)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,31	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,37	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,67	(0,051)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,83	(0,292)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,89	(0,432)	$\pi \rightarrow \pi^*$		

.../...

TABLEAU LIV (fin)

COMPOSE	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Nature de la transition	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
Amino-2 benzimidazolium	4,11	(0,260)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,52	(0,038)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,69	(0,120)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,64	(0,086)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,22	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,26	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,35	(1,165)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,42	(0,646)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
Ammonium-2 benzimidazole	3,89	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	4,12	(0,061)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,43	(0,400)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,16	(0,230)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,84	(0,029)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5,85	(0,020)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,05	(0,0001)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,22	(0,540)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,44	(0,823)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,85	(0,0004)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
Amino-2 benzimidazole biprotoné	2,97	(0,039)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	3,50	(0,393)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,83	(0,144)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4,90	(0,0001)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	5,71	(0,024)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,01	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,21	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
	6,46	(0,387)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,48	(0,923)	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	6,54	(0,000)	$\sigma \rightarrow \pi^*$		

Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale :

(a) SCHÜTT et ZIMMERMANN (*427*) : (a_1) EtOH, (a_2) $HClO_4$

(b) LEANDRI et coll. (*428*) : (b_1) EtOH, (b_2) HCl N/1000, (b_3) HCl 1N

(c) STECK et coll. (*433*), EtOH

TABLEAU LV : Spectres d'absorption électronique de bases benzimidazoliques et de leurs sels (méthode P.P.P.).

COMPOSE	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
Benzimidazole	4,66	(0,020)	0,220	162°	4,40	(6300)
	5,31	(0,346)	0,863	- 150°	4,96	(5420)
	6,12	(0,823)	1,239	- 29°	6,02	(31000)
	6,55	(0,195)	0,583	56°		
	6,70	(0,372)	0,796	168°		
	6,86	(0,527)	0,937	51°	(a_1)	
Benzimidazolium	4,52	(0,102)	0,507	Oy	4,52	(6300)
	4,66	(0,047)	0,338	Ox	5,14	(4000)
	5,59	(0,728)	1,220	Ox	>5,90	(>10000)
	6,22	(0,010)	0,137	Oy'		
	6,88	(0,664)	1,050	Oy'		
	6,94	(0,819)	1,161	Ox'	(a_2)	
Amino-5 Benzimidazole	4,51	(0,070)	0,422	18°	4,20	(5250)
	5,10	(0,385)	0,929	- 165°	4,96	(4680)
	5,97	(0,656)	1,120	138°	>5,60	(-)
	6,38	(0,237)	0,651	95°		
	6,62	(0,755)	1,141	Ox		
	6,90	(0,385)	0,798	54°	(b_1)	
Amino-5 Benzimidazolium	4,27	(0,147)	0,627	40°	4,12	(5000)
	4,57	(0,045)	0,333	- 38°		
	5,40	(0,713)	1,229	- 14°	5,69	(19500)
	5,88	(0,090)	0,418	144°		
	6,51	(0,502)	0,939	- 120°		
	6,67	(0,585)	1,002	134°		
	6,92	(0,432)	0,845	- 157°	(b_2)	
Amino-4 Benzimidazolium	4,09	(0,122)	0,584	- 87°	4,27	(-)
	4,57	(0,002)	0,073	- 169°	4,55	(4670)
	5,44	(0,822)	1,313	- 5°	5,63	(25000)
	5,86	(0,165)	0,567	- 110°		
	6,58	(0,249)	0,657	91°		
	6,87	(0,461)	0,876	135°		
	6,98	(0,638)	1,022	- 136°	(b_2)	

Les références expérimentales correspondant aux lettres entre parenthèses sont

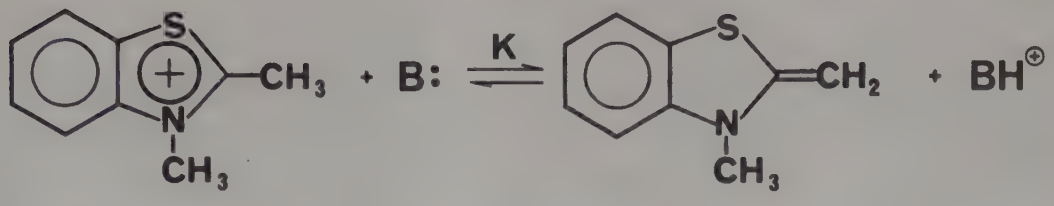
D'aprés les résultats reportés dans le Tableau LIV, on remarque que la méthode C.N.D.O./S. donne une estimation trés satisfaisante des énergies de transition des bases libres. Une transition de type $n \rightarrow \pi^*$ est systèmatiquement prévue à proximité de la première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$, ce qui rend difficile sa mise en évidence expérimentale (*405*). Les spectres calculés pour les cations azolium sont, par contre, trés décevants puisqu'ils prévoient un important déplacement bathochrome de toutes les transitions, alors qu'on observe un effet inverse. Les spectres des formes biprotonées sont en meilleur accord avec les courbes correspondantes observées.

La méthode P.P.P., utilisée dans son schéma classique pour les bases et dans le cadre du modèle des charges de coeur fractionnaires pour les formes azolium, donne, dans l'ensemble, des résultats extrêmement satisfaisants (Tableau LV). On pourrait imaginer pour le groupement NH_3^+ un modèle théorique identique à celui utilisé pour le groupement méthyle. Nous ne l'avons toutefois pas envisagé, la paramétrisation restant, somme toute, difficile à concilier avec le modèle de répartition de charge de NISHIMOTO (*).

(*) *Dans leur trés récente étude théorique des constantes d'acidité de diverses phénanthrylamines, TSUTSUMI et coll. (458) ont utilisé le modèle des charges de coeur fractionnaires mais ces calculs, limités aux bases libres, n'ont pas été étendus aux formes ammonium.*

C - FORMATION D'ANHYDROBASES MONOMERES :

De la même manière que les sels de picolinium ou de quinaldinium, les sels quaternaires de structure pentagonale possédant un groupement méthyle fixé en position 2 sont susceptibles, en milieu basique, de perdre un proton pour former une anhydrobase monomère (*261*) :



Seuls seront étudiés les hétérocycles pour lesquels il existe un véritable équilibre entre l'hétérocycloammonium et la base conjuguée. Les sels de benzoxazolium et de naphthoxazolium ont, de ce fait, été exclus (*261*).

Les différents résultats théoriques concernant les bases monomères ont été obtenus par la méthode P.P.P. dans son schéma classique. Tenant compte de la présence de la double liaison $C{=}CH_2$, une géométrie légèrement différente de celles précédemment choisies pour les sels a été envisagée pour la partie hétérocyclique des bases. Nous avons utilisé les résultats de SRENGER (*202*) obtenus par diffraction des rayons X pour le dimère de la méthylène-2 méthyl-3 benzothiazoline. Les longueurs des liaisons $C_2{-}N_3$ et $C{=}CH_2$ ont respectivement été prises égales à 1,39 Å et 1,36 Å pour tous les hétérocycles étudiés. Les distances carbone-soufre sont de 1,76 et 1,78 Å pour les liaisons 1-2 et 1-5 des bases thiazoliniques. En l'absence de données expérimentales, nous avons laissé inchangées les longueurs des liaisons carbone-sélénium. Les noyaux imidazolique et pyrazolique, enfin, sont supposés former des pentagones réguliers de 1,39 Å de côté.

1°) SPECTRES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE :

Les résultats théoriques sont confrontés aux spectres observés dans le Tableau LVI. La difficulté d'obtention de ces bases monomères et la facilité avec laquelle ces composés peuvent se dimériser sont à l'origine du nombre très réduit de données expérimentales. On note que, dans l'ensemble, la différence énergétique entre les transitions observées et calculées est d'environ 0,30 eV. Cette erreur est supérieure à celle relevée dans l'évaluation des spectres des sels quaternaires.

D'après METZGER et coll. (*459*), l'éthylidène-2 méthyl-3 thiazoline n'absorberait qu'à 225 nm (5,50 eV) alors que la première transition du diméthyl-2,3 thiazolium se situe à 241 nm (5,15 eV) (*420*). Ce déplacement hypsochrome s'explique difficilement si on le compare à l'effet bathochrome observé tant en série pyridinique (*359*) qu'en série benzothiazolinique (*460*). En fait, les spectres calculés du diméthyl-2,3 thiazolium et de l'anhydrobase correspondante sont sensiblement les mêmes.

Les énergies de transition théoriques des trois bases monomères naphthothiazoliniques sont pratiquement identiques, ce qui est une différence essentielle avec ce que l'on calcule et observe pour les trois sels correspondants, selon leur structure "linéaire" ou "angulaire". OWEN (*460*) a pu isoler la méthylène-2 méthyl-3 β-naphthothiazoline (BM 42), mais cet auteur ne fournit aucune donnée spectrale pouvant confirmer notre résultat.

A la suite des travaux de METZGER et de ses collaborateurs (*459*), la méthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline (BM 64) a été préparée par BOURSON (*461*). Le spectre U.V. de ce composé serait caractérisé dans le cyclohexane par une série de 4 pics d'intensité voisine à 347, 340, 332 et 325 nm. Cet auteur observe, dans l'acétonitrile humide, un pic unique à 335 nm (3,70 eV) qui disparaît rapidement avec formation de sel quaternaire. Ces valeurs rapportées pour la base monomère sont à considérer avec circonspection puisque BOURSON lui-même (*462*) a tout récemment synthétisé la méthylène-2 diphényl-1,3 benzimidazoline, composé qui absorbe à 318 nm (3,91 eV), soit à une longueur d'onde nettement plus courte que la base non substituée. La première transition de la

méthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline est prévue par la méthode C.N.D.O./S. à 302 nm (cf. Tableau LVII), alors que la méthode P.P.P. la situe à 290 nm, ce qui correspond, quelle que soit la méthode quantique utilisée, à un léger effet bathochrome par rapport au spectre du triméthyl-1,2,3 benzimidazolium. On notera, par ailleurs, que la méthode σ-π attribue à la transition β de forte intensité une longueur d'onde bien plus grande que ne le fait la méthode de PARISER et PARR.

Enfin, et d'une manière tout à fait générale, la transition de plus basse énergie de toutes les anhydrobases de structure pentagonale étudiées résulte principalement de la configuration $\phi_{n,n+1}$. Contrairement au cas des sels quaternaires, cette transition est accompagnée d'un transfert de charge du groupement méthylène et de la partie hétérocyclique vers le noyau aromatique.

TABLEAU LVI : Spectres d'absorption électronique des anhydrobases monomères en série pentagonale.

X	BASE n°(*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	$\theta_{pol/Ox}$	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
S	BM 30	5,13	(0,320)	0,844	- 53°	5,50	(14300)
		5,99	(0,295)	0,750	- 177°	(a)	
S	BM 33	5,21	(0,348)	0,874	- 53°		
		5,93	(0,258)	0,705	- 172°		
S	BM 39	4,53	(0,061)	0,393	- 167°	4,22	(11600)
		5,08	(0,322)	0,851	146°		
		5,84	(0,733)	1,198	- 171°		
		6,25	(0,392)	0,847	- 47°		
		6,41	(0,170)	0,551	18°	(b)	
S	BM 40	3,96	(0,118)	0,584	- 163°		
		4,37	(0,182)	0,689	69°		
		4,95	(1,130)	1,615	- 12°		
		5,44	(0,449)	0,971	131°		
		5,80	(0,002)	0,060	- 172°		
		5,89	(0,938)	1,349	- 164°		
		6,05	(0,275)	0,721	13°		
		6,16	(0,040)	0,272	176°		
		6,54	(0,013)	0,150	- 121°		
		6,84	(0,206)	0,587	84°		
S	BM 41	3,92	(0,096)	0,529	- 126°		
		4,27	(0,102)	0,522	- 99°		
		5,03	(0,855)	1,394	- 27°		
		5,29	(0,784)	1,301	- 30°		
		5,67	(0,012)	0,153	- 74°		
		5,96	(0,818)	1,252	98°		
		6,20	(0,155)	0,534	13°		
		6,24	(0,138)	0,503	- 136°		
		6,30	(0,242)	0,662	78°		
		6,69	(0,150)	0,506	Ox		

.../...

TABLEAU LVI (suite)

X	BASE n°(*)	ΔE_{calc} (eV)	(f)	Moment de transition	$\theta_{pol/Ox}$	ΔE_{exp} (eV)	(ε)
S	BM 42	3,95	(0,318)	0,959	- 21°		
		4,15	(0,055)	0,387	118°		
		5,14	(0,025)	0,238	40°		
		5,33	(1,124)	1,553	41°		
		5,52	(0,101)	0,457	123°		
		5,93	(0,626)	1,099	50°		
		6,15	(0,713)	1,151	- 62°		
		6,31	(0,204)	0,608	- 173°		
		6,41	(0,074)	0,364	74°		
		6,63	(0,115)	0,446	- 168°		
S	BM 56	3,66	(0,252)	0,887	151°		
		4,19	(0,018)	0,222	- 6°		
		4,77	(0,135)	0,568	- 160°		
		5,09	(0,062)	0,372	- 25°		
		5,42	(0,109)	0,480	- 53°		
		5,87	(0,585)	1,067	- 176°		
		6,27	(0,511)	0,966	139°		
		6,52	(0,229)	0,633	28°		
		6,73	(0,042)	0,266	- 171°		
Se	BM 57	4,50	(0,065)	0,405	10°	4,20	(8430)
		5,00	(0,239)	0,739	- 44°		
		5,67	(0,802)	1,271	Ox'		
		6,08	(0,210)	0,628	- 75°		
		6,22	(0,172)	0,562	21°		
		6,62	(0,360)	0,788	170°		
		6,93	(0,172)	0,532	65°	(b)	
$N-CH_3$	BM 64	4,29	(0,197)	0,724	Ox	3,70 (-) (voir texte)	
		4,79	(0,094)	0,472	Oy		
		5,66	(1,048)	1,455	Ox		
		6,15	(0,280)	0,721	Oy'		
		6,20	(0,235)	0,658	Ox'	(c)	

.../...

TABLEAU LVI (fin)

X	BASE n° (*)	ΔE_{calc} (eV) (*f*)	Moment de transition	θ_{pol} / Ox	ΔE_{exp} (eV) (ε)
$N-CH_3$	BM 69	4,26 (0,209)	0,748	Ox	
		4,83 (0,101)	0,489	Oy	
		5,64 (1,075)	1,476	Ox	
		6,10 (0,246)	0,679	Oy'	
		6,16 (0,240)	0,667	Ox'	
		6,97 (0,396)	0,806	Ox'	
	BM 100	4,00 (0,256)	0,855	- 119°	
		4,55 (0,143)	0,600	- 66°	
		5,34 (0,424)	0,953	10°	
		5,97 (0,225)	0,657	132°	
		6,14 (0,302)	0,750	62°	
		6,68 (0,733)	1,119	24°	
		6,90 (0,291)	0,694	119°	

(*) Les bases monomères (BM) sont affectées des mêmes numéros que ceux des sels correspondants.

Les lettres entre parenthèses correspondent au solvant et à la référence expérimentale :
(a) Ether éthylique, METZGER et coll. (*459*) ; (b) CH_3CN, OWEN (*460*) ; (c) CH_3CN, BOURSON (*461*).

TABLEAU LVII : Spectre d'absorption électronique de la diméthyl-1,3 méthylène-2 benzimidazoline (méthode C.N.D.O./S.).

E_{calc} (eV)	(f)	M_s (*)	M_y	Nature de la transition	ΔE_{exp}	(ε)
4,10	(0,149)	- 0,645	0,000	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,70	(-)
4,54	(0,098)	0,000	0,497	$\pi \rightarrow \pi^*$		
5,24	(0,821)	- 1,338	0,000	$\pi \rightarrow \pi^*$		
5,68	(0,167)	0,580	0,000	$\pi \rightarrow \pi^*$		
5,99	(0,187)	0,000	0,597	$\pi \rightarrow \pi^*$		
6,31	(0,000)	0,000	0,000	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
6,38	(0,000)	0,000	0,000	$\sigma \rightarrow \pi^*$		
6,58	(0,154)	0,000	- 0,517	$\pi \rightarrow \pi^*$	(Réf. *461*, voir texte)	
6,75	(0,399)	0,822	0,000	$\pi \rightarrow \pi^*$		
6,78	(0,226)	0,000	- 0,617	$\pi \rightarrow \pi^*$		

(*) M_x *et* M_y *sont des composantes du moment de transition sur les axes de référence.*

2°) pK DE FORMATION DES ANHYDROBASES :

Le principe de cette étude est identique à celui précédemment décrit dans le cas des sels quaternaires de structure hexagonale (Chapitre II, paragraphe F). Seule la méthode P.P.P. a été utilisée du fait des dimensions des molécules formant cette série.

Les différents termes énergétiques calculés associés aux hétérocycloammoniums et aux bases monomères correspondantes sont confrontés dans le Tableau LVIII aux pK expérimentaux obtenus par GOUMONT (*261*). Rappelons que ces valeurs expérimentales n'ont pas de signification absolue et que seul leur ordre relatif doit être pris en considération.

On remarque, tout d'abord, que les pK des sels de benzothiazolium et de benzosélénazolium ont des valeurs voisines, très nettement inférieures à celles des composés benzimidazolique et indazolique homologues. Même en tenant compte du terme de solvatation, la variation énergétique calculée liée à la formation de l'anhydrobase place le sel d'indazolium à un rang incorrect :

Ordre expérimental des pK : 57 < 39 < 100 < 64

Ordre théorique : 57 < 100 < 39 < 64

La plus haute orbitale moléculaire occupée des bases méthylènes étant très localisée sur la partie hétérocyclique et principalement sur l'atome de carbone exocyclique, il était intéressant de comparer l'ordre croissant des densités-frontière relatives à cet atome à l'ordre des pK (Tableau LIX). Cette confrontation est satisfaisante, mais elle l'est aussi si l'on considère la charge π nette de ce même atome.

TABLEAU LVIII : pK de formation des anhydrobases monomères à structure pentagonale et valeurs énergétiques calculées par la méthode P.P.P.

SEL n°	SEL			ANHYDROBASE			$\Delta(E_{elec}+E_R)$ (eV)	ΔE_T (eV)	pK_{exp} (*261*)
	E_{elec} (eV)	E_R (eV)	E_{solv} (eV)	E_{elec} (eV)	E_R (eV)	E_{solv} (eV)			
30	- 383,481	204,634	- 3,287	- 340,527	176,797	- 0,461	15,117	17,943	19,6
33	- 494,933	277,943	- 3,179	- 447,522	245,604	- 0,485	15,072	17,766	21,8
39	- 593,730	362,222	- 3,125	- 542,706	326,087	- 0,386	14,889	17,628	18,3
40	- 819,467	535,860	- 3,109	- 762,263	493,540	- 0,380	14,884	17,613	17,0
41	- 825,125	541,375	- 3,137	- 767,426	498,692	- 0,396	15,016	17,757	19,3
42	- 834,437	550,661	- 3,187	- 776,152	507,404	- 0,404	15,028	17,811	19,1
56	- 855,837	546,833	- 9,705	- 798,687	504,256	- 7,700	14,573	16,578	15,0
56 (*)	- 852,351	539,779	- 7,781	- 795,208	497,335	- 5,571	14,699	16,909	15,0
57	- 582,167	356,232	- 2,872	- 532,937	321,264	- 0,379	14,262	16,755	17,7
64	- 758,596	475,754	- 3,020	- 697,031	434,536	- 0,800	20,347	22,567	25,5
69	- 1020,560	658,110	- 3,032	- 952,734	610,715	- 0,838	20,431	22,625	21,6
100	- 748,248	471,887	- 3,506	- 700,459	438,627	- 0,441	14,529	17,594	24,5

(*) Calcul du groupement nitro selon le modèle classique, avec inclusion de l'intégrale d'échange β_{OO} = + 1,66 eV.

TABLEAU LIX : pK expérimentaux de formation des anhydrobases monomères de structure pentagonale. Potentiels d'ionisation, densité-frontière et charge π du carbone méthylénique de ces bases-méthylènes.

BASE MONOMERE (*)	P.I. (eV)	Densité-frontière q_n (méthylène)	$q^{\pi}_{méthylène}$	pK_{obs} *(261)*
BM 30	8,62	0,605	1,146	19,6
BM 33	8,53	0,555	1,147	21,8
BM 39	8,85	0,618	1,136	18,3
BM 40	8,83	0,416	1,131	17,0
BM 41	8,59	0,401	1,138	19,3
BM 42	8,53	0,377	1,136	19,1
BM 56	9,22	0,661	1,121	15,0
BM 56 (**)	9,11	0,652	1,126	15,0
BM 57	8,74	0,566	1,131	17,7
BM 64	8,44	0,732	1,200	25,5
BM 69	8,33	0,699	1,203	21,6
BM 100	8,26	0,687	1,149	24,5

(*) *A chaque base-méthylène (BM) est associé le numéro du sel quaternaire correspondant.*

(**) *Le groupement nitro est traité selon le modèle classique avec inclusion de l'intégrale d'échange* β_{OO} = + 1,66 eV.

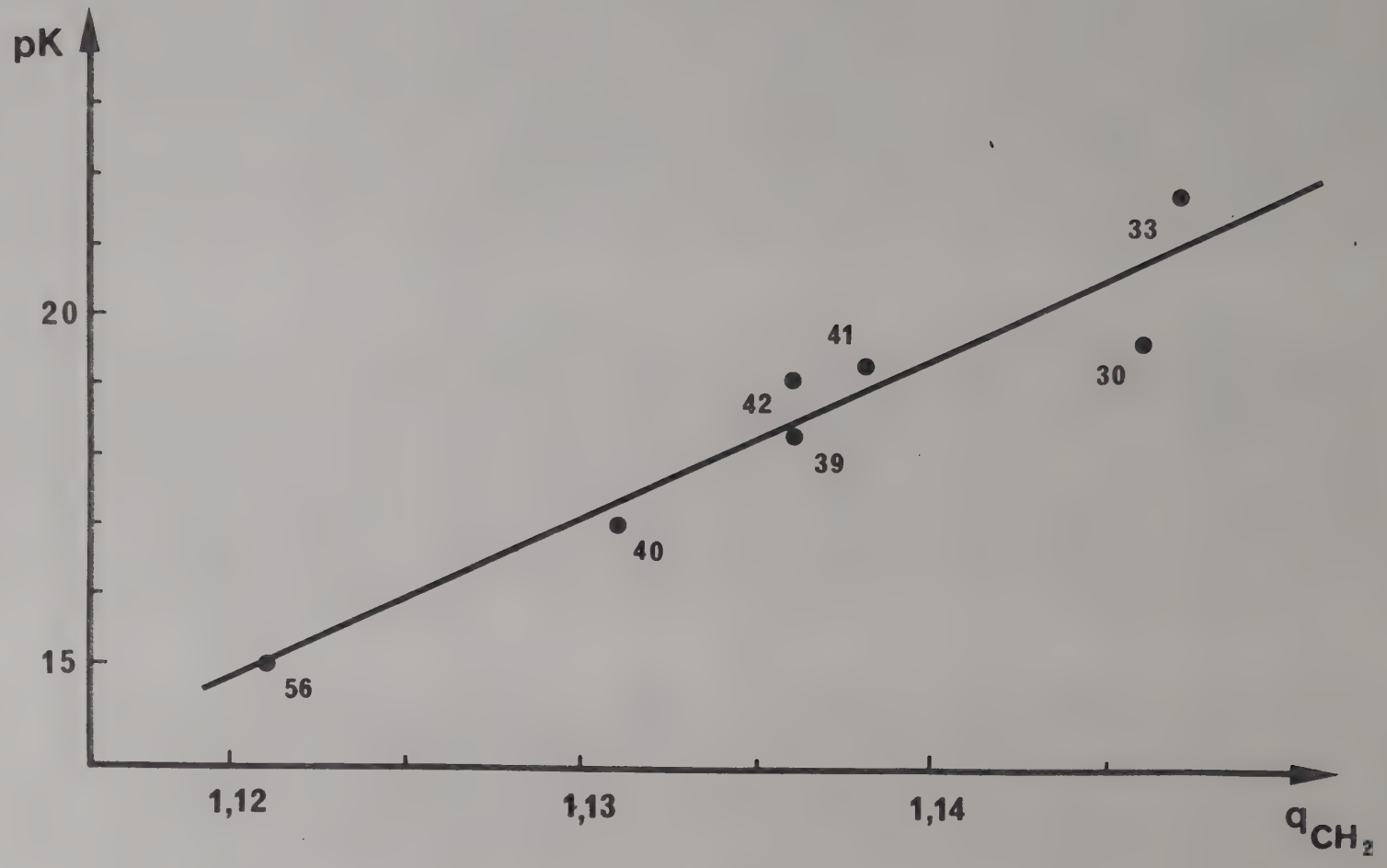


Figure 18 : Corrélation entre les pK de formation des anhydrobases monomères pentagonales (*261*) et la charge π du carbone méthylénique de ces mêmes composés (méthode P.P.P.).

Dans la série des sept sels de thiazolium, on peut schématiser ainsi l'ordre expérimental des pK :

$$\underline{56} < \underline{40} < \underline{39} < \underline{42} < \underline{41} < \underline{30} < \underline{33}$$

Le diméthyl-2,3 nitro-6 benzothiazolium (56) est le sel dont la valeur du pK est la plus basse, à l'opposé du triméthyl-2,3,4 thiazolium (33).

L'ordre croissant des variations énergétiques $\Delta(E_{elec} + E_R)$ est le suivant :

$$\underline{56} < \underline{40} < \underline{39} < \underline{41} < \underline{42} < \underline{33} < \underline{30}$$

Ce résultat est assez satisfaisant, malgré l'inversion des positions respectives de deux dérivés "naphtho" d'une part, et des deux composés monocycliques d'autre part. L'introduction du terme rendant compte de la solvatation accroit le désaccord.

Contrairement au cas précédent, aucune relation ne peut être mise en évidence avec les densités de charge-frontière associées au carbone méthylénique. Par contre, l'ordre croissant des charges π de cet atome correspond exactement à l'ordre des pK. Bien que la variation maximale de la charge $q^{\pi}_{CH_2}$ soit de 0,026 unité électronique, un calcul de régression linéaire a abouti à la relation suivante :

$$pK_{obs} = 229{,}34 q^{\pi}_{CH_2} - 242{,}05 \qquad (78)$$

Ecart-type sur la variable : 33,58
Ecart-type sur la constante : 41,81 (Fig. 18)
Coefficient de régression : R = 0,950

CONCLUSION

De nombreux modèles théoriques du type A.S.M.O.-S.C.F. "π" ont été proposés successivement pour décrire les composés porteurs d'une charge délocalisée. L'analyse critique de ces travaux montre que chacun de ces modèles était élaboré davantage pour faire correspondre une représentation théorique à un phénomène particulier plutôt que pour présenter un véritable modèle général, cohérent avec un ensemble vaste et diversifié d'observations expérimentales.

C'est là que résident l'intérêt et la supériorité du modèle que nous avons développé à partir des concepts de NISHIMOTO. L'idée de base en est extrêmement simple et fondée sur deux hypothèses, d'une part la séparabilité entre systèmes σ et π, d'autre part la polarisation du coeur σ indépendante des charges π, ce qui implique un ensemble de charges de coeur σ fractionnaires dont les variations sont liées aux différences d'électronégativité. Et en définitive, ce modèle, malgré sa simplicité conceptuelle, s'est révélé remarquablement puissant quant à sa cohérence expérimentale.

En effet, dans le domaine de la spectroscopie d'absorption électronique, nous obtenons une concordance remarquable tant en ce qui concerne la position des transitions que leur polarisation, et cela quelle que soit la structure du sel quaternaire. Nous avons pu ainsi expliquer plusieurs points jusqu'à présent controversés, par exemple : attribution plus logique des bandes d'absorption de l'ion benzothiazolium, remise en cause de l'hypothèse des chromophores indépendants pour les sels de benzimidazolium, mise en évidence de la sensibilité à la substitution de certaines positions des composés benzohétérocycliques.

Dans le domaine de la réduction polarographique, l'application du théorème de KOOPMANS généralisé à donné des résultats très satisfaisants alors que le calcul C.N.D.O. des variations énergétiques liées à la formation du radical est particulièrement décevant.

De même, lorsque l'utilisation du modèle "fragmentaire" de MULLIKEN est licite, l'évaluation théorique des bandes d'absorption spécifiques des complexes de transfert de charge conduit à une excellente corrélation.

Les diagrammes électroniques, tout à fait cohérents avec ceux obtenus par des méthodes beaucoup plus élaborées, permettent une approche de la réactivité et donnent une explication empirique satisfaisante des déplacements chimiques du proton et de l'azote-14 en R.M.N..

Enfin, il est possible de rendre correctement compte de l'équilibre conduisant à la formation d'anhydrobases monomères.

Ainsi, mis à part des domaines comme celui de la spectroscopie photoélectronique aux rayons X où les méthodes σ-π sont irremplaçables, la méthode de PARISER, PARR et POPLE, moyennant quelques modifications simples, nous a permis de couvrir un champ assez vaste de données physico-chimiques d'un très grand nombre de sels quaternaires.

BIBLIOGRAPHIE

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les nombres en italiques renvoient aux numéros des pages où les références sont citées.

1 B. PULLMAN et A. PULLMAN, "Quantum Biochemistry", Interscience Publishers, New-York, 1963
1

2 K. VENKATARAMAN, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, Academic Press, New-York, 1971
1

3 J.A. POPLE, D.P. SANTRY et G.A. SEGAL, J. chem. Phys., 1965, 43, S 129
5

4 J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. chem. Phys., 1965, 43, S 136
5

5 J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill, New-York, N.Y., 1970
5 - 71

6 J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. chem. Phys., 1966, 44, 3289
6

7 C.C.J. ROOTHAAN, J. chem. Phys., 1951, 19, 1445
7

8 R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF, J. chem. Phys., 1949, 17, 1248
7

9 R.G. PARR et R.S. MULLIKEN, J. chem. Phys., 1950, 18, 1138
8 - 71 - 105

10 Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana State University :
a) n° 141 ; b) n° 174 ; c) n° 64 ; d) n° 71.2
8 10 11 15

11 J. DEL BENE et H.H. JAFFE, J. chem. Phys., 1968, 48, 1807 et 4050
8 - 27 - 190

12 J. DEL BENE et H.H. JAFFE, J. chem. Phys., 1968, 49, 1221
8

13 J. DEL BENE et H.H. JAFFE, J. chem. Phys., 1969, 50, 1126
8

14 R. PARISER, J. chem. Phys., 1953, 21, 568
8 - 11

15 K. NISHIMOTO et N. MATAGA, Z. phys. Chem., 1957, 12, 335
9 - 12 - 105

16 R. PARISER et R.G. PARR, J. chem. Phys., 1953, 21, 466 et 767
8 - 11 - 14

17 R.S. MULLIKEN, J. phys. Chem., 1952, 56, 295
9

18 R. HOFFMANN, J. chem. Phys., 1963, 39, 1397
10 - 11

19 R. HOFFMANN, J. chem. Phys., 1964, 40, 2745
10

20 M.J.S. DEWAR, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, New-York, N.Y., 1969
11 - 98 - 111

21 T.F.W. Mc KILLOP et B.C. WEBSTER, Tetrahedron, 1970, 26, 1879
11

22 J.A. POPLE, Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 1375
11

23 L. PAOLONI, Nuevo Cimento, 1956, 4, 410
11 - 25

24 J. HINZE et H.H. JAFFE, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 540
12 - 23

25 F.A. MATSEN, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 5243
12

26 R. PHAN-TAN-LUU, L. BOUSCASSE, E.J. VINCENT et J. METZGER, Bull. Soc. chim., 1967, p.3283
12 - 13 - 14 - 16 - 26 - 161

27 D.T. CLARK et D.J. FAIRWEATHER, Tetrahedron, 1969, 25, 4083
12

28 J. FABIAN, A. MEHLHORN et R. ZAHRADNIK, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 12, 247
12 - 13 - 14 - 19 - 20 - 26 - 39 - 119 - 150

29 M.J. BIELEFELD et D.D. FITTS, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 4804
12

30 D.T. CLARK, Tetrahedron, 1968, 24, 2663
12

31 C. LEIBOVICI, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1970, 270, 1507
13 - 14

32 M.J.S. DEWAR et T. MORITA, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 796
13 - 23 - 27 - 55

33 M.J.S. DEWAR et N. TRINAJSTIC, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 1453
13 - 15

34 M.K. ORLOFF et D.D. FITTS, Tetrahedron, 1963, 19, 1691
14 - 26

35 PILL-SOON SONG et W.H. GORDON, J. phys. Chem., 1970, 74, 4234
14

36 F.P. BILLINGSLEY, II et J.E. BLOOR, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 11, 325
14 - 119

37 J. FABIAN, A. MEHLHORN et R. ZAHRADNIK, J. phys. Chem., 1968, 72, 3975
14 - 19 - 119 - 133

38 O. GROPEN et P.N. SKANCKE, Acta chem. Scand., 1970, 24, 1768
14

39 P. CARSKY, S. HUNIG, D. SCHEUTZOW et R. ZAHRADNIK, Tetrahedron, 1969, 25, 4781
14

40 O. GROPEN et P.N. SKANCKE, Acta chem. Scand., 1969, 23, 2685
14 - 105 - 119

41 O. KYSEL et R. ZAHRADNIK, Collect. Czech. chem. Commun., 1970, 35, 3030
14 - 119 - 120

42 O. KYSEL, R. ZAHRADNIK, D. BELLUS et T. STICZAY, Collect. Czech. chem. Commun., 1970, 35, 3191
14 - 119 - 120

43 R.S. BECKER, K. INUZUKA, J. KING et D.E. BALKE, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 43
15

44 F.L. MINN, J.P. PINION et N. FILIPESCU, J. phys. chem., 1971, 75, 1794
15

45 C.I. GHIRVU, O. GROPEN et P.N. SKANCKE, Acta chem. Scand., 1971, 25, 2023
15 - 119

46 T.E. PEACOCK et R. Mc WEENY, Proc. phys. Soc. A, 1957, 70, 41
15

47 R. GRINTER, Mol. Phys., 1966, 11, 7
15

48 I. FISCHER-HJALMARS, Tetrahedron, 1963, 19, 1805
15

49 R.J. WRATTEN et M.A. ALI, Mol. Phys., 1967, 13, 233
15

50 A. IMAMURA et R. HOFFMAN, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5379
15

51 B. TINLAND, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 11, 385
15

52 B. TINLAND, J. mol. Structure, 1969, 3, 516 et 4, 330
15

53 M. BOSSA, J. chem. Soc. B, 1969, p. 1182
15

54 V.I. MINKIN, I.D. SADEKOV, L.L. POPOVA et Yu V. KOLODYAZHNYI, J. gen. Chem., USSR, 1970, 40, 1846
15

55 G.R. GRIFFITHS et G.A. WEBB, J. mol. Structure, 1971, 9, 333
15

56 H. SUZUKI, "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", Academic Press, New-York, N.Y., 1967
15 - 35 - 37 - 119 - 136 - 191

57 E. HUCKEL, Z. Phys., 1931, 70, 204 et 72, 310
15

58 A. STREITWIESER, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New-York, N.Y., 1967
16 - 35 - 74

59 G. DEL RE, J. chem. Soc., 1958, p. 4031
16 - 17

60 G. DEL RE, B. PULLMAN et T. YONEZAWA, Biochim. Biophys. Acta, 1963, 75, 153
16 - 17

61 F. MOMICCHIOLI et G. DEL RE, J. chem. Soc. (B), 1969, p. 674
17 - 21

62 E. CLEMENTI, Chem. Rev., 1968, 68, 341
18

63 R.W. KRAMLING et E.L. WAGNER, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1969, 15, 43
18

64 H. KONISHI, H. KATO et T. YONEZAWA, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 19, 71
18 - 26 - 104 - 105 - 182 - 190

65 N. MATAGA et S. TSUNO, Naturwiss., 1958, 45, 333
18 - 19 - 39 - 40 - 47

66 S. MATAGA et N. MATAGA, Bull. chem. Soc. Jap., 1959, 32, 511 et 521
18 - 20

67 R.D. BROWN et M.L. HEFFERNAN, Austral. J. Chem., 1959, 12, 543 et 554
18 - 167 - 168

68 F. PERADEJORDI, Cahiers Phys., 1963, 158, 393
18 - 71 - 104 - 187

69 M.S. DE GIAMBIAGI, M. GIAMBIAGI et R. FERREIRA, J. Chim. phys., 1964, 61, 697
18

70 M.L. MARTIN, J.P. DORIE et F. PERADEJORDI, J. Chim. phys., 1967, 64, 1193
18

71 A. DENIS et M. GILBERT, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 11, 31
18 - 21

72 J.R. SABIN, Int. J. Quantum Chem., 1968, 2, 23
18

73 K. NISHIMOTO, K. NAKATSUKASA, R. FUJISHIRO et S. KATO, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1969, 14, 80
18 - 20 - 23 - 24 - 39 - 51 - 58 - 67

74 P.G. PERKINS, J. mol. Spectrosc., 1967, 22, 464
18

75 M.L. BAILEY et J.P.M. BAILEY, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 16, 303
19 - 90

76 J. KUTHAN, N.V. KOSHMINA et V. SKALA, Collect. Czech. chem. Commun., 1971, 36, 1832
19

77 Z. YOSHIDA et T. KOBAYASHI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1971, 20, 216
19 - 26 - 110 - 133

78 H.A. HAMMOND, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 18, 239
19 - 22 - 26 - 40 - 49 - 119 - 133

79 J.S. KWIATKOWSKI, Acta phys. Pol., 1971, A39, 695
19 - 119

80 U. SOMMER et H.E.A. KRAMER, Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1969, 67, 163
19 - 39

81 W. SEIFFERT, H. LIMBACH, V. ZANKER et H.H. MANTSCH, Tetrahedron, 1970, 26, 2663
19 - 39

82 G. LEROY et J. NYS, Bull. Soc. chim. Belg., 1964, 73, 673
19 - 26

83 S.P. Mc GLYNN et W.T. SIMPSON, J. chem. Phys., 1958, 28, 297
19

84 M. KLESSINGER, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1966, 5, 251
19

85 I. LEUBNER, J. DEHLER et G. SCHEIBE, Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem., 1968, 72, 1133
19

86 R.G. SELSBY et R.C. NELSON, J. mol. Spectosc., 1970, 33, 1
19 - 26

87 J. PREUSS, A. GIEREN, K. ZECHMEISTER, E. DALTROZZO, W. HOPPE et V. ZANKER, Chem. Ber., 1972, 105, 203
19

88 T.E. PEACOCK, J. chem. Soc., 1959, p. 3645
19

89 D.M. BISHOP et H. ITO, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 16, 377
19

90 D.T. CLARK, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 10, 352
19 - 191

91 J.R. WIESENFELD et E.W. ABRAHAMSON, Photochem. Photobiol., 1968, 8, 487
19

92 D.A. BOCHVAR et A.A. BAGATUR'YANTS, Teor. Eksp. Khim., 1969, 5, 749
19

93 V. GALASSO et G. DE ALTI, Tetrahedron, 1969, 25, 2259
19 - 20 - 40 - 46 - 47

94 M. SUKIGARA et S. KIKUCHI, Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 461
19

95 H. ITO et Y.S. I'HAYA, Int. J. Quantum chem., 1968, 2, 5
19

96 W.E. KURTIN et PILL-SOON SONG, Tetrahedron, 1968, 24, 2255
19

97 N. SINGER, P.R. WHITTINGTON et G.V. BOYD, Tetrahedron, 1970, 26, 3731
19

98 D.A. BOCHVAR et A.A. BAGATUR'YANTS, Teor. Eksp. Khim., 1969, 5, 19
19

99 N. BODOR, M. FARKAS et N. TRINAJSTIC, Croat. chem. Acta, 1971, 43, 107
19 - 26 - 37

100 J.R. CHRISTIE et B. SELINGER, Austral. J. Chem., 1968, 21, 1113
19

101 H. MORITA et S. NAGAKURA, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 11, 279
19 - 169

102 A. AZMAN, B. LUCKMAN et D. HADZI , J. mol. Structure, 1969, 4, 468
19

103 Z. YOSHIDA et T. KOBAYASHI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 19, 377
19

104 K. FABIAN, H. HARTMANN, J. FABIAN et R. MAYER, Tetrahedron, 1971, 27, 4705
19 - 121

105 J. FABIAN, K. FABIAN et H. HARTMANN, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 12, 319
19

106 K. NISHIMOTO et L.S. FORSTER, J. phys. Chem., 1968, 72, 914
19

107 M. BERNDT et J.S. KWIATKOWSKI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 17, 35
19

108 J.S. KWIATKOWSKI, Acta phys. Pol., 1971, A39, 587
19 - 119

109 J.S. KWIATKOWSKI, M. BERNDT et J. FABIAN, Acta phys. Pol., 1970, A38, 365
19 - 119

110 J.S. KWIATKOWSKI, J. mol. Structure, 1971, 8, 471
19 - 119

111 J. BERTRAN, J.J. DANNENBERG, R. LEUTE, C. PONCE, O. CHALVET et R. DAUDEL, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 17, 249
20 - 104

112 L. PUJOL et A. JULG; Theoret. chim. Acta (Berl.), 1964, 2, 125
21

113 J.K. WILMSHURST, J. chem. Phys., 1957, 27, 1129
22 - 49

114 D.R. ARMSTRONG et P.G. PERKINS, Theoret. chim. Acta, 1966, 4, 352
22

115 D.R. ARMSTRONG et P.G. PERKINS, J. chem. Soc., 1966, p. 1026 et 1967, p; 123 et 790
22

116 D.T. CLARK et J.W. EMSLEY, Mol. phys., 1967, 12, 365
22 - 119 - 147

117 J.N. MURRELL et D.R. WILLIAMS, Proc. roys. Soc. A, 1966, 291, 224
22

118 K.D. WARREN et J.R. YANDLE, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 12, 279
23

119 R.D. BROWN et M.L. HEFFERNAN, Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 757
23 - 24

120 J. HINZE et H.H. JAFFE, J. phys. Chem., 1963, 67, 1501
23

121 G. KLOPMAN, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1463
24

122 S.F. MASON, J. chem. Soc., 1960, p. 2437
26 - 79 - 83 - 86 - 87 - 88

123 J. NASIELSKI et E. VANDER DONCKT, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1964, 2, 22
26 - 79 - 86 - 87

124 H. LANG et G. LOBER, Tetrahedron Letters, 1969, p. 4043
26 - 182

125 J. KUTHAN, N.V. KOSHMINA et M. FERLES, Collect. Czech. chem. Commun., 1970, 35, 3825
26

126 R.J. PUGMIRE et D.M. GRANT, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 697
26 - 97

127 W. ADAM, A. GRIMISON et G. RODRIGUEZ, Tetrahedron, 1967, 23, 2513
26 - 27 - 97 - 167 - 168

128 W. ADAM, A. GRIMISON, R. HOFFMANN et C.Z. DE ORTIZ, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1509
26

129 W. ADAM, A. GRIMISON et G. RODRIGUEZ, J. chem. Phys., 1969, 50, 645
26 - 27 - 96 - 167 - 168

130 H. KATO, H. KATO, H. KONISHI et T. YONEZAWA, Bull. chem. Soc. Jap., 1969, 42, 923
18 - 26 - 104

131 H. KATO, H. KATÔ et T. YONEZAWA, Bull. chem. Soc. Jap., 1970, 43, 1921
26

132 J.W. EMSLEY, J. chem. Soc. A, 1968, p. 1387
26 - 90 - 95 - 96 - 97

133 J.F. SEBASTIAN et J.R. GRUNWELL, Canad. J. Chem., 1971, 49, 1779
26

134 K.B. WIBERG et T.P. LEWIS, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 7154
26 - 70 - 72

135 B. ZURAWSKI, Bull. Acad. Pol. Sci., 1966, 14, 481
26

136 L.E. ORGEL, T.L. COTTRELL, W. DICK et L.E. SUTTON, Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 113
26

137 H. OKUDA et N. NAGAI, Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 1999
26

138 A. GASCO, E. BARNI et G. DI MODICA, Tetrahedron, 1968, 24, 5569
26 - 69 - 155

139 M. KAMIYA, Chem. Pharm. Bull., 1969, 17, 1815
26

140 G. DEL RE, Tetrahedron, 1960, 10, 81
26

141 R.D. BROWN et B.A.W. COLLER, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1967, 7, 259
26

142 R.D. BROWN, B.A.W. COLLER et J.E. KENT, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 10, 435
26

143 R.A. SALLAVANTI et D.D. FITTS, Int. J. Quantum Chem., 1969, 3, 33
26

144 S.D. CARSON et H.M. ROSENBERG, J. mol. Spectrosc., 1969, 32, 242
26

145 W. ADAM et A. GRIMISON, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1967, 7, 342
26

146 D.W. DAVIES et W.C. MACKRODT, Chem. Commun., 1967, p. 1226
26

147 J.E. BLOOR et D.L. BREEN, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 6835
26 - 27

148 M. ROCHE, F. D'AMATO et M. BENARD, J. mol. Structure, 1971, 9, 183
26

149 Y. FERRE, R. FAURE et E.J. VINCENT, J. Chim. phys., 1972, 69, 860
26 - 141 - 183

150 M. WITANOWSKI, L. STEFANIAK, H. JANUSZEWSKI, Z. GRABOWSKI et G.A. WEBB, Tetrahedron, 1972, 28, 637
26 - 90 - 96 - 121

151 J. METZGER et A. PULLMANN, Bull. Soc. chim., 1948, p. 102
26

152 E.J. VINCENT, R. PHAN-TAN-LUU et J. METZGER, Bull. Soc. chim., 1966, p. 3530 et 3537
26 - 125

153 L. BOUSCASSE, E.J. VINCENT et J. METZGER, Bull. Soc. chim., 1967, p. 1182
26

154 R. PHAN-TAN-LUU, L. BOUSCASSE, E.J. VINCENT et J. METZGER, Bull. Soc. chim., 1969, p. 1149
26 - 71 - 104 - 111

155 M. GELUS, P.M. VAY et G. BERTHIER, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1967, 9, 182
26 - 125

156 M. GELUS et J.M. BONNIER, J. Chim. phys., 1967, 64, 1602
26 - 37 - 161 - 177

157 J.M. BONNIER et R. ARNAUD, J. Chim. phys., 1971, 68, 423
26

158 J.M. BONNIER et R. ARNAUD, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1970, 270, 885
26 - 37

159 O. HOROWITZ et I. ZSAKO, Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., 1968, 13, 79
26

160 C.B. CHOWDHURY et R. BASU, J. indian chem. Soc., 1969, 46, 779
26

161 A. Ya. IL'CHENKO, Ukr. Khim. Zh., 1965, 31, 208, d'après Chem. Abstr. 1966, 63, 1686b
26

162 W. ENGEWALD, M. MUHLSTADT et C. WEISS, Tetrahedron, 1971, 27, 4171
26

163 J.P. AUNE, Thèse, Marseille, 1969
26 - 37

164 D.T. CLARK et D.M.J. LILLEY, Chem. Phys. Letters, 1971, 9, 234
26 - 100

165 I.N. BOJESEN, J.H. HOG, J.T. NIELSEN, I.B. PETERSEN et K. SCHAUMBURG, Acta chem. scand., 1971, 25, 2739
26

166 M. BAIWIR, Bull. Soc. roy. Liège, 1969, 38, 708
26 - 150

167 J. FAJER, B.H.J. BIELSKI et R.H. FELTON, J. phys. Chem., 1968, 72, 1281
26 - 155

168 B. PULLMAN et C. SPANJAARD, Biochim. Biophys. Acta, 1961, 46, 576
26

169 R.L. COLLIN et B. PULLMAN, Biochem. Biophys., 1964, 108, 535
26

170 P. HAAKE et W.B. MILLER, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 4044
26 - 137

171 A. GASCO, E. BARNI et G. DI MODICA, Tetrahedron Letters, 1968, p. 5131
26

172 G. HAFELINGER, Tetrahedron, 1971, 27, 1635
26

173 T. TANI, S. KIKUCHI et K. HONDA, Photogr. Sci. Eng., 1968, 12, 80
26 - 143 - 145

174 T. TANI, Photogr. Sci. Eng., 1969, 13, 231 et 1970, 14, 63, 72, 237
26

175 K. NORLAND, A. AMES et T. TAYLOR, Photogr. Sci. Eng., 1970, 14, 295
26

176 I. ZADOR, Thèse, Louvain, 1971
26

177 W. ADAM et A. GRIMISON, Tetrahedron, 1966, 22, 835
27 - 167 - 168

178 O.E. POLANSKI et G. DERFLINGER, Monatsh. chem., 1961, 92, 1114
27

179 A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. BERTHIER, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1956, 243, 380
27 - 184

180 J.D. VAUGHAN, D.C. FULLERTON et C. CHANG, Int. J. Quantum Chem., 1968, 2, 205
27 - 104

181 J.D. VAUGHAN et M. O'DONNELL, Tetrahedron Letters, 1968, 34, 3727
27 - 104 - 182 - 190

182 V.I. MINKIN, A.F. POZHARSKII et Y.A. OSTROUMOV, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1966, 4, 551, d'après Chem. Abstr. 1967, 66, 10481t
27

183 S. BESNAINOU et C. BENOIT, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1970, 270, 2124
27

184 N. BODOR, M.J.S. DEWAR et A.J. HARGET, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 2929
27

185 M.J.S. DEWAR, A.J. HARGET et N. TRINAJSTIC, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 6321
27

186 J.M. GROSS et D.G. RUSH, Chem. Ind. (London), 1968, 50, 1766
27

187 M. ROCHE et L. PUJOL, Bull. Soc. chim., 1969, p. 1097
27

188 M. ROCHE et L. PUJOL, J. Chim. phys., 1971, 68, 465
27

189 H. BERTHOD et A. PULLMAN, J. Chim. phys., 1965, 62, 942
27 - 125

190 G. BERTHIER, L. PRAUD et J. SERRE, "The Jerusalem Symposia of Quantum Chemistry and Biochemistry, 1970, 11, 40
27

191 R.D. BROWN et M.L. HEFFERNAN, Austral. J. Chem., 1960, 13, 49
27

192 H. HUTHER, F. KAJFEZ, L. KLASINC et V. SUNJIC, J. mol. Structure, 1969, 4, 108
27

193 B.M. LYNCH, Chem. Commun., 1968, p. 1337
27

194 R.J. PUGMIRE et D.M. GRANT, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 1880
27 - 167 - 183 - 184 - 185

195 I. FISCHER-HJALMARS et J. NAG-CHAUDHURI, Acta chem. scand., 1969, 23, 2963
27

196 O. SERAFIMOV, W. SEIFFERT, R. KRABIG et H. ZIMMERMANN, Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem., 1971, 75, 3
27 - 169

197 H. CHOJNACKI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 12, 373
27

198 C. AUSSEMS, S. JASPERS, G. LEROY et F. VAN REMOORTERE, Bull. Soc. chim. Belges, 1969, 78, 479
27

199 I.L. FINAR, J. chem. Soc. B, 1968, p. 725
27 - 104 - 168

200 R.E. BURTON et I.L. FINAR, J. chem. Soc. B, 1970, p. 1692
27 - 104

201 S. SAKANQUE, Y. KAI, N. YAUSOKA, N. KASAI, M. KAKUDO et H. MIKAWA, Chem. Commun., 1969, p. 176
35

202 E.M. SRENGER, Bull. Soc. chim., 1969, p. 3970
35 - 106 - 199

203 A. GRIMISON, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1971, 20, 263
35

204 C.A. COULSON et C.W. HAIG, Tetrahedron, 1963, 19, 527
35

205 G. PEPE, Thèse 3e Cycle, Marseille, 1971
35 - 141 - 142

206 J. KRAUT et E.J. REEG, Acta Cryst., 1962, 15, 747
35

207 L. POWER, J. PLETCHER et M. SAX, Acta Cryst., 1970, B26, 143
35 - 141 - 142

208 P.J. WHEATLEY, J. chem. Soc., 1959, p. 3245
35

209 D.M. LEVINE, W.E. KRUGH et L.P. GOLD, J. mol. Spectrosc., 1969, 30, 459
35

210 L. KARLE, Angew. Chem., Intern. Edit., 1968, 7, 811
35

211 O. DIDEBERG, Thèse, Liège, 1969
35

212 R.F. BRYAN et K. TOMITA, Acta Cryst., 1962, 15, 1174 et 1179
37

213 C.E. BUGG et U. THEWALT, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 7441
37

214 W.H. KIRCHOFF, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1312
37

215 S. SAMOILOV et M. DYATKINA, Zh. fiz. Khim., 1948, 22, 1294
37

216 F.J. ADRIAN, J. chem. Phys., 1958, 28, 608
37

217 A. CAMERMAN, Canad. J. Chem., 1970, 48, 179
37

218 J. HEINZE et H. BAUMGARTEL, Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem., 1972, 76, 94
37

219 A. JULG et P. CARLES , Théoret. chim. Acta (Berl.);1970, 17, 301
37

220 J.P. RIOUX, C. CLEMENT, R. JACQUIER, G. TARRAGO et J. ELGUERO, Bull. Soc. chim., 1970, p.2144
38

221 L.E. SUTTON, Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Chem. Soc. Spec. Publ., n°11, London, 1958
38 - 183

222 J.L. DERISSEN, J. mol. Structure, 1971,7, 67
38

223 G.A. SIM, J.M. ROBERTSON et T.H. GOODWIN, Acta Cryst., 1955, 8, 157
38

224 C.J. BROWN et D.E.C. CORBRIDGE, Acta Cryst., 1954, 7, 711
38

225 R. DENNILAULER, communication personnelle,
39 - 45 - 48 - 59 - 63 - 66 - 69 - 132 - 150 -153 - 161 - 163 - 166 - 172 174 - 175 -181

226 G. RASCH, Z. Chem. (Leipzig), 1962, 2, 347 et 382
49

227 M. WOLFSBERG et L. HELMHOLTZ, J. chem. Phys., 1952, 20, 837
49

228 E.M. KOSOWER et J.A. SKORCZ, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2195
45 - 58 - 59 - 60 - 61 - 79 - 86 - 161

229 E. SPINNER, Austr. J. Chem., 1963, 16, 174
45 - 59 - 63

230 Y. TANIZAKI et S. KUBODERA, Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 1009
45 - 62 - 63 - 67

231 A.R. OSBORN, K. SCHOFIELD et L.N. SHORT, J. chem. Soc., 1956, p.4191
45 - 62 - 63

232 J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, Bull. Soc. chim., 1967, p.40
45 - 49 - 62 - 106 - 109

233 V. ZANKER, E. ERHARDT, F. MADER et J.THIES, Z. Naturforschg., 1966, 21, 102
45 - 63

234 F. MILLICH et G. OSTER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1357
45 - 63

235 R.M. ACHESON et G.J.F. BOND, J. chem. Soc., 1956, p.246
45 - 65 - 68

236 S.F. MASON, J. chem. Soc., 1960, p.2437
45 - 64 - 65

237 J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, Bull. Soc. chim., 1964, p.2868
48 - 104 - 137 - 153

238 A.I. KIPRIANOV et Yu.S. ROZUM, Zh. obshch. Khim., 1951, 21, 2038
48 - 153

239 J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, Bull. Soc. chim., 1964, p.2879
48 - 153

240 R. GUGLIELMETTI, E. DAVIN-PRETELLI et J. METZGER, Bull. Soc. chim., 1971, p.556
48 - 132 - 153

241 Y. MARONI-BARNAUD, H. WAHL et P. MARONI, Bull. Soc. chim., 1961, p.1741 et 1747
48 - 128 - 149 - 153 - 154

242 Y. TANIZAKI, Bull. chem. Soc. Jap., 1965, 38, 1798
57

243 H. ZIMMERMANN et N. JOOP, Z. Electrochem., 1960, 64, 1215
57

244 H. ZIMMERMANN et N. JOOP, Z. Electrochem., 1961, 65, 61
57 - 67

245 J.R. PLATT, J. chem. Phys., 1949, 17,484
57

246 J.R. PLATT, "Systematics of the electronic spectra of conjugated molecules a source Book", John Wiley, New York, 1964
57

247 C. SANDORFY, "Les spectres électroniques en chimie théorique", Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale, Paris, 1959
57 - 58

248 D.P. CRAIG et P.C. HOBBINS, J. chem. Soc., 1955, p.539
57

249 F. MOMICCHIOLI, Ric. Sci., 1969, 39, 123 et 217
57 - 58 - 155

250 E. CLAR, "Aromatische Kohlenwasserstoffe", Springer Verlag, Berlin, 1941
57

251 V. ZANKER, Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, 2, 52
58

252 H.H. JAFFE et M. ORCHIN, "Theory and applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley, New York, 1962
58

253 H. INOUE, T. HOSHI, T. MASAMOTO, J. SHIRAISHI et Y. TANIZAKI,Ber. Bunsen-Ges.phys. Chem., 1971, 75, 441
67

254 L.N. PUSHKINA et I.Ya. POSTOVSKII, J. gen. Chem. USSR, 1964, 34, 427
69 - 155

255 A. GASCO,E. BARNI et G. DI MODICA, Ann. Chim. (Roma), 1968, 58, 1183
69 - 153 - 154

256 S.G. MAIRANOVSKII, Dokl. Akad. Nauk SSR, 1956, 110, 593
70

257 L. MEITES, "Polarographic Techniques", John Wiley, 2nd Edition, New York, 1965, p.708
70

258 G.T. PILYUGIN, T.S. ZUEVA, V.V. STASHKEVICH, S.V. SHINKORENKO et O.M. STASHKEVICH, J. gen. Chem. USSR, 1968, 38,1344
70

259 S. KATO, J. NAKAYA et E. IMOTO, Rev. Polagr., 1971, 17, 56
70

260 R.A. MACKAY, J.R. LANDOLPH et E.J. POZIOMEK, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 5026
70 - 79 - 147

261 C. GOUMONT, Thèse C.N.A.M., Paris, 1969
70 - 72 - 73 - 76 - 77 - 104 - 113 - 114 - 115 - 143 - 145 - 146 - 148 - 199 - 206 - 207 - 208

262 O. CHALVET et I. JANO, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1964, 259, 1867
70 - 71

263 D.D. ELEY et M.G. EVANS, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1112
71

264 N.S. HUSH et J. BLACKLEDGE, J. chem. Phys., 1955, 23, 514
71

265 C. LEIBOVICI, Thèses, Bordeaux, 1967,
71 - 74 - 81

266 G.H. HOIJTINK, E. DE BOER, P.H. VAN DER MEIJ et W.Z. WEIJLAND, Rec. Trav. chim., 1956, 75, 487
71

267 M. BORN, Z. Phys., 1920, 1, 45
71

268 I. JANO, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1965, 261, 103
71 - 106 - 182

269 W. ENGEWALD, M. MUHLSTADT et C. WEISS, Tetrahedron, 1971, 27, 851
71

270 G.R. LEADER, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 856
72

271 B. BAK, L. HANSEN, J. RASTROP et J.R. ANDERSEN, J. chem. Phys., 1954, 22, 2013
72

272 A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. BERTHIER, Bull. Soc. chim., 1950, p. 591
74

273 G. BRIEGLEB, Angew. Chem., 1964, 76, 326
74 - 81

274 J. KOUTECKY, Electrochim. Acta, 1968, 13, 1079
74

275 T. KOOPMANS, Physica, 1933, 1, 104
74 - 125

276 R. PHAN-TAN-LUU et D. MATHIEU, Programme de régression linéaire, Centre de Calcul St-Jérôme, Marseille
74

277 A. HANTZSCH, Ber., 1911, 44, 1776 et 1783
79

278 R.S. MULLIKEN et W.P. PEARSON, "Molecular Complexes" a Lecture and Reprint Volume, Wiley Intersciences, New-York, 1969
79 - 81

279 P.R. HAMMOND, Nature, 1964, 201, 922
79

280 T.G. BEAUMONT et K.M.C. DAVIS, J. chem. Soc. B, 1968, p. 1010
79

281 J.W. VERHOEVEN, I.P. DIRKX et T.J. DE BOER, Tetrahedron, 1969, 25, 4037
79

282 J.P. LARKINDALE et D.J. SIMKIN, J. chem. Phys., 1971, 55, 5048
79

283 R.A. MACKAY et E.J. POZIOMEK, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 2432
79

284 E.M. KOSOWER, J.A. SKORCZ, W.M. SCHWARZ, Jr et J.W. PATTON, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2188
79

285 E.M. KOSOWER et S.W. BAUER, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2191
79

286 E.M. KOSOWER et J.A. SKORCZ,"Handbook of the fourth Meeting on molecular Spectroscopy" Bologna (Italy), 1959
79 - 80 - 81 - 82 - 84 - 85

287 E.M. KOSOWER, E.J. LAND et A.J. SWALLOW, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 986
79

288 T. OHTA, H. KURODA et T.L. KUNII, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1970, 19, 167
79

289 Z. YOSHIDA et T. KOBAYASHI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1971, 23, 67
79

290 R.L. FLURRY, Jr., Theoret. chim. Acta (Berl.), 1971, 23, 1
79

291 D.B. CHESNUT et P.E.S. WORMER, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1971, 20, 250
79

292 H.C. LONGUET-HIGGINS et R.G. SOWDEN, J. chem. Soc., 1952, p. 1404
83 - 121

293 D. HERBISON-EVANS et R.E. RICHARDS, Mol. Phys., 1964, 8, 19
90

294 J.F. BIELLMANN et H. CALLOT, Bull. Soc. chim., 1967, p. 397
90

295 M. WITANOWSKI, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5683
90

296 F.W. WEHRLI, W. GIGER et W. SIMON, Helv. chim. Acta, 1971, 54, 229
90 - 96

297 W. GIGER, P. SCHAUWECKER et W. SIMON, Helv. chim. Acta, 1971, 54, 2488
90

298 K. HENSEN et K.P. MESSER, Chem. Ber., 1969, 102, 957
90

299 M. WITANOWSKI, L. STEFANIAK, H. JANUSZEWSKI et G.A. WEBB, Tetrahedron, 1971, 27, 3129
90

300 A. SAIKA et C.P. SLICHTER, J. chem. Phys., 1954, 22, 26
95

301 N.F. RAMSEY, Phys. Rev., 1950, 78, 699
95

302 J.A. POPLE, J. chem. Phys., 1962, 37, 53
95

303 V.M.S. GIL et J.N. MURRELL, Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 248
96

304 J.D. BALDESCHWEILER et E.W. RANDALL, Proc. chem. Soc., 1961, p. 303
96

305 R.E. LYLE, Chem. Eng. News, 1966, 44, 73
97

306 K. WALLENFELS et H. SCHULI, Justus Liebig Ann. Chem., 1959, 621, 106 et 215
97

307 R.E. LYLE et G. GAUTHIER, Tetrahedron Letters, 1965, p. 4615
97

308 P.S. ANDERSON, W.E. KRUEGER et R.E. LYLE, Tetrahedron Letters, 1965, p. 4011
97

309 H. DECKER et O. KLAUSER, Ber., 1904, 37, 520
97

310 A. HANTZSCH et M. KALB, Ber., 1899, 32, 3109
97

311 R.B. MOODIE, E.A. QURESHI, K. SCHOFIELD et J.T. GLEGHORN, J. chem. Soc. B, 1968, p. 312
97

312 P.C. LAUTERBUR, J. chem. Phys., 1965, 43, 360
97

313 H. SPIESECKE et W.G. SCHNEIDER, Tetrahedron Letters, 1961, p. 468
97

314 T. TOKUHIRO et G. FRAENKEL, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 5005
97

315 A. MATHIAS et V.M.S. GIL, Tetrahedron Letters, 1965, p. 3163
97

316 J.A. ELVIDGE et L.M. JACKMAN, J. chem. Soc., 1961, p. 859
98

317 M.H. PALMER et B. SEMPLE, Chem. Ind. (London), 1965, 37, 1766
98

318 R.J. CHUCK et E.W. RANDALL, J. chem. Soc. B, 1967, p. 261
98

319 M. KATCKA et T. URBANSKI, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. chim., 1968, 16, 347
98

320 W.F. REYNOLDS et U.R. PRILLER, Can. J. Chem., 1968, 46, 2787
98

321 R.G. ANDERSON et M.C.R. SYMONS, Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 2537
98

322 T.G. BEAUMONT et K.M.C. DAVIS, J. chem. Soc. B, 1970, p. 592
98

323 L.W. DEADY et J.A. ZOLTEWICZ, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 5475
98

324 R.A. ABRAMOVITCH et A.R. VINUTHA, J. chem. Soc. B, 1971, p. 131
98

325 K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE et Y. BAER, "ESCA applied to Free Molecules", North-Holland Publishing, Amsterdam, 1969
100 - 103

326 M. BARBER et D.T. CLARK, Chem. Commun., 1970, p. 22, 23, 24
100

327 F.O. ELLISON et L.L. LARCOM, Chem. Phys. Letters, 1972, 13, 399
100

328 J.J. JACK et D.M. HERCULES, Anal. Chem., 1971, 43, 729
100 - 101

329 R. FAURE, résultats non publiés
101

330 R. NORDBERG, R.G. ALBRIDGE, T. BERGMARK, U. ERICSON, J. HEDMAN, C. NORDLING, K. SIEGAHN et B.J. LINDBERG, Ark. Kemi, 1967, 28, 257
101

331 D.M. HERCULES, Anal. Chem., 1970, 42, 20A
101

332 Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Co, 47th Edit., 1966, p. F124
101

333 L. PAULING, "Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, London, 1967, p. 547
101

334 G. VINEK, Monatsh. Chem., 1967, 98, 2409
101

335 D.T. CLARK, R.D. CHAMBERS, D. KILCAST et W.K.R. MUSGRAVE, J. chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, 68, 309
103

336 L.G.S. BROOKER, A.L. SKLAR, H.W.J. CRESSMAN, G.H. KEYES, L.A. SMITH, R.H. SPRAGUE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT, F.L. WHITE et W.W. WILLIAMS, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 1875
104 - 150

337 L.G.S. BROOKER, R.H. SPRAGUE et H.W.J. CRESSMAN, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 1889
104

338 L.G.S. BROOKER, F.L. WHITE et R.H. SPRAGUE, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 1087
104

339 L.G.S. BROOKER, S.G. DENT, Jr., D.W. HESELTINE et E. VAN LARE, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 4335
104

340 H. LARIVE et R. DENNILAULER, Communication au 2e Congrès de Chimie hétérocyclique, Montpellier (France), 1969
104

341 O. CHALVET, R. DAUDEL et F. PERADEJORDI, Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, Academic Press, New-York, 1964
104

342 O. CHALVET, R. DAUDEL et F. PERADEJORDI, J. Chim. phys., 1962, 59, 709
104 - 105

343 O. CHALVET, M.J. HURON et F. PERADEJORDI, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1964, 259, 1631
104

344 T. NAKAJIMA et A. PULLMAN, J. Chim. phys., 1958, 55, 793
104 - 190

345 T. NAKAJIMA et B. PULLMAN, Bull. Soc. chim., 1958, p. 1502
104 - 182 - 190

346 R.B. HERMANN, Int. J. Quantum Chem., 1968, 2, 165
104

347 J.J. ELLIOTT et S.F. MASON, J. chem. Soc., 1959, p. 2352
104 - 187

348 B.M. LYNCH, Tetrahedron Letters, 1969, p. 1357
104

349 A. KENDE, Advan. chem. Phys., 1965, 8
104

350 M.J.S. DEWAR et T. MORITA, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 802
104

351 C.C. RENTIA, A.T. BALABAN et Z. SIMON, Rev. Roum. Chim., 1966, 11, 1193
104

352 R. DAUDEL, Tetrahedron, 1963, 19, suppl. 2, 351
105 - 182

353 G. DEL RE, F. MOMICCHIOLI et A. RASTELLI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1972, 23, 316
105

354 M.J.S. DEWAR et G. KLOPMAN, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 3089
105

355 R.G. PARR et R. PARISER, J. chem. Phys., 1955, 23, 711
105 - 182

356 A.A. MARYOTT et E.A. SMITH, "Tables of Dielectric Constants of Pure Liquids, N.B.S. Circular 514, Aug. 10, 1951
106

357 J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, Bull. Soc. chim., 1969, p. 1266
106 - 109 - 110 - 113

358 M.M.A. HASSAN et A.F. CASY, Canad. J. Chem., 1970, 48, 3742
106

359 W. SEIFFERT et H.H. MANTSCH, Tetrahedron, 1969, 25, 4569
106 - 109 - 110 - 200

360 L.C. ANDERSON et N.V. SEEGER, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 340
106

361 F. HAMER, R. RATHBONE et B. WINTON, J. chem. Soc., 1947, p. 954
106

362 J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, Bull. Soc. chim., 1969, p. 1275
106 - 109

363 J.M. PEARSON, H.A. SIX, D.J. WILLIAMS et M. LEVY, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 5034
110

364 M. CIGNITTI et L. PAOLONI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1972, 25, 277
111

365 J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, Bull. Soc. chim., 1967, p. 46
109

366 B.R. RUSSELL, R.M. HEDGES et W.R. CARPER, Mol. Phys., 1967, 12, 283
119

367 C. LEIBOVICI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 12, 34 et 48
119

368 C. LEIBOVICI et O. CHALVET, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1969, 13, 297
119

369 O. CHALVET et C. LEIBOVICI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1969, 14, 65
119 - 147

370 J.S. KWIATKOWSKI, J. mol. Structure, 1971, 10, 245
119

371 B. GRABE, Acta Chem. Scand., 1968, 22, 2237
119

372 G. HOJER, Acta Chem. Scand., 1969, 23, 2589
119

373 C.I. GHIRVU et O. GROPEN, Acta chem. scand., 1971, 25, 1011
119

374 A.I. KISS et J. SZOKE, Chem. Phys. Letters, 1971, 11, 52
119

375 D.L. BEVERIDGE et J. HINZE, J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 3107
119

376 J.S. KWIATKOWSKI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1968, 10, 47
119 - 182

377 A.R. FARMINER, S. SKUJINS et G.A. WEBB, J. mol. Structure, 1971, 10, 121
119 - 120 - 134 - 162 - 166

378 T. SHIDA et S. IWATA, J. phys. Chem., 1971, 75, 2591
120

379 M. BONNAFOUS et J.F. LABARRE, J. Chim. phys., 1969, 66, 1376
120 - 133

380 M. BONNAFOUS et J.F. LABARRE, J. Chim. phys., 1970, 67, 1657
120 - 133

381 C. LEIBOVICI et J.F. LABARRE, J. Chim. phys., 1970, 67, 1664
120

382 M. DEVANNEAUX, J.F. LABARRE et C. LEIBOVICI, J. Chim. phys., 1970, 67, 1886
120

383 A. MATHIAS, Mol. Phys., 1967, 12, 381
121

384 E. OCHIAI et H. NAGASAWA, J. pharm. Soc. Jap., 1939, 59, 43
121

385 F.L. TOBIASON et J.H. GOLDSTEIN, Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 1385
121

386 F. TADDEI, P.E. TODESCO et P. VIVARELLI, Gazz. chim. ital., 1965, 95, 499
121

387 N.N. ZATSEPINA, I.F. TUPITSYN et L.S. EFROS, J. gen. Chem. USSR, 1964, 34, 4130
121

388 N.N. ZATSEPINA, I.F. TUPITSYN, Yu. L. KAMINSKII et N.S. KOLODINA, Reakts. Sposobnost Org. Soedin., 1969, 6, 766, d'après Chem. Abstr. 1970, 72, 131736d
121

389 G. DI MODICA, E. BARNI et F. DELLE MONACHE, Gazz. chim. ital., 1965 95, 432
121 - 123

390 A.R. KATRITZKY et Y. TAKEUCHI, Org. Magn. Reson., 1970, 2, 569
121

391 R. GUGLIELMETTI E.J. VINCENT et J. METZGER, Bull. Soc. Chim., 1967, p. 4195
121 - 140

392 P.F. OESPER, G.L. LEWIS et C.P. SMYTH, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1130
124

393 J. METZGER, Thèses, Nancy, 1948
124

394 J.M. BONNIER, M. GELUS et B. PAPOZ, Bull. Soc. chim., 1965, p. 2485
124

395 G. SALMONA, Y. FERRE et E.J. VINCENT, Tetrahedron, à paraître
125

396 J. COLLIN et M. NAGELS, Nature, 1961, 190, 82
125

397 A.D. BAKER, D.P. MAY et D.W. TURNER, J. chem. Soc. B, 1968, p. 22
127

398 D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER et C.R. BRUNDLE, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London, 1970
127

399 G. SARTORI et A. LIBERTI, J. electrochem. Soc., 1950, 97, 20
127

400 F. VON STURM et W. HANS, Angew. Chem., 1955, 67, 743
127 - 187

401 V.I. GOROKHOVSKAYA, Zh. Obshch. Khim., 1962, 32, 3853 et 3859
127

402 E.A. VEKSLER, N.K. ROZHKOVA et I.P. TSUKERVANIK, Dokl. Akad. Nauk Uzb. SSR, 1967, 24, 31
127

403 B. ELLIS et P.J.F. GRIFFITHS, Spectrochim. Acta, 1965, 21, 1881
128 - 132 - 149

404 F. MOMICCHIOLI et A. RASTELLI, J. mol. Spectrosc., 1967, 22, 310
128 - 150 - 173

405 R.D. GORDON et R.F. YANG, Canad. J. Chem., 1970, 48, 1722
128 - 183 - 198

406 P. LOUSTAUNEAU, J. Chim. phys., 1971, 68, 1675
128

407 R. GUGLIELMETTI, communication personnelle
132 - 134 - 163 - 166

408 E.R. WARD et W.H. POESCHE, J. chem. Soc., 1961, p. 2825
134

409 L. OLIVEROS et H. WAHL, Bull. Soc. Chim., 1970, p. 345
137

410 R. BRESLOW J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1762
137

411 R. BRESLOW, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 3719
137

412 A. LEIFER, D. BONIS, M. COLLINS, P. DOUGHERTY, A.J. FUSCO, M. KORAL et J.E. LU VALLE, Spectrochim. Acta, 1964, 20, 909
141

413 M.J.S. DEWAR et H.N.SCHMEISING, Tetrahedron, 1959, 5, 166
141

414 R.L. MILLER, P.G. LYKOS et H.N. SCHMEISING, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4623
141

415 N. TRINAJSTIC, Tetrahedron Letters, 1968, p. 1529
141

416 A. JULG, "Chimie Théorique", Dunod, Paris, 1964
142

417 C.N. BEAL et R.F. LARGE, Communication personnelle
143 - 146 - 147

418 A. CERNIANI et R. PASSERINI, J. chem. Soc., 1954, p. 2261
149

419 H.J.M. DOU et J. METZGER, Bull. Soc. chim., 1966, p. 3273
153 - 161

420 A. CORMONS, D. BOUIN et A. FRIEDMANN, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1971, 272, 5
153 - 200

421 E.M. EVLETH, J. chem. Phys., 1967, 46, 4151
155

422 J. ARRIAU, J. DESCHAMPS et P. PARMENTIER, Tetrahedron, 1971, 27, 5795
161

423 J.C. POITE, A. PERICHAUD, G. MILLE et J. ROGGERO,
Bull. Soc. chim., sous presse
161

424 C.G. OVERBERGER, J.C. SALAMONE et S. YAROSLAVSKY, J. org. Chem., 1965, 30, 3580
167

425 R.F. BORNE, H.Y. ABOUL-ENEIN et J.K. BAKER, Spectrochim. Acta, 1972, 28A, 393
167

426 T.L. JACOBS, "Heterocyclic Compounds", Edit. R.C. ELDERFIELD, Wiley, New-York, 1957, vol. 5, p.89
168

427 H.U. SCHUTT et H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem., 1963, 67, 54
169 - 172 - 174 - 190 - 196

428 G. LEANDRI, A. MANGINI, F. MONTANARI et R. PASSERINI, Gazz. chim. ital., 1955, 85, 769
172 - 173 - 177 - 178 - 181 - 187 - 191 - 196

429 E. MERKEL, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1965, 69, 716
177

430 A.I. KIPRIANOV et V.A. SHRUBOVICH, Zh. Obshch. Khim., 1959, 29, 1290
177

431 A.F. POZHARSKII, J. gen. chem. USSR, 1964, 34, 632
172

432 D. DAL MONTE, A. MANGINI et R. PASSERINI, Gazz. chim. ital., 1956, 86, 797
175

433 E.A. STECK, F.C. NACHOD, G.W. EWING et N.H. GORMAN, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3406
181 - 186 - 191 - 196

434 J.H. RIDD et B.V. SMITH, J. chem. Soc., 1960, p. 1363
178

435 A. VEILLARD et B. PULLMAN, J. theor. Biol., 1963, 4, 37
182

436 H. BERTHOD, C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1966, 5, 53
182

437 C. GIESSNER-PRETTRE et A. PULLMAN, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 1971, 272, 750
182

438 R. BONACCORSI, A. PULLMAN, E. SCROCCO et J. TOMASI, Theoret. chim. Acta (Berl.), 1972, 24, 51
182

439 C. REICHARDT, Angew Chem. Int. Edit., 1965, 4, 29
182

440 J.A. POPLE et M. GORDON, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 4253
183

441 V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV et Y.A. ZHDANOV, "Dipole Moments in Organic Chemistry", Plenum Press, N.Y., 1970, p. 120
183 - 186

442 E.S. SCHIPPER et A.R. DAY, "Heterocyclic Compounds", R.C. ELDERFIELD Edit., John Wiley, N.Y., 1957, vol. 5, p. 271
186

443 M.A. ARON et J.A. ELVIDGE, Chem. Ind. (London), 1958, p. 1234
187

444 F.C. COOPER, J. chem. Soc., 1958, p. 4212
187

445 G. COSTA, Ann. Chim. (Roma), 1953, 43, 585
187

446 R.D. DESAI, R.F. HUNTER et A.R.K. KHALIDI, J. chem. Soc., 1938, p. 321
187

447 L.S. EFROS, Zhur. Obshch. Khim., 1953, 23, 957
187 - 189

448 D.P. CRAIG et L.N. SHORT, J. chem. Soc., 1945, p. 419
187

449 J.M. HEARN, R.A. MORTON et J.C.E. SIMPSON, J. chem. Soc., 1951, p. 3329
187

450 E.A. STECK et G.W. EWING, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3397
187

451 R. WAGNER et W. PHILLIPSBORN, Helv. chim. Acta, 1970, 53, 299
187

452 R. WAGNER et W. PHILLIPSBORN, Helv. chim. Acta, 1971, 54, 1543
187

453 K. NAGARAJAN et V.R. RAO, Indian J. Chem., 1969, 7, 964
187

454 C.H. WILLIAMS, J. chem. Soc., 1965, p. 2258
187

455 M.T. DAVIES, P. MAMALIS, V. PETROW et B. STURGEON, J. Pharm. Pharmacol., 1951, 3, 420
189

456 A. ALBERT, R. GOLDACRE et J. PHILLIPS, J. chem. Soc., 1948, p. 2240
189

457 T. HOSHI et Y. TANIZAKI, Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1970, 71, 230
191

458 K. TSUTSUMI, K. AOKI, H. SHIZUKA et T. MORITA, Bull. chem. Soc. Jap., 1971, 44, 3245
198

459 J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, Bull. Soc. chim., 1969, p. 3156
200 - 204

460 J.R. OWEN, Tetrahedron Letters, 1969, p. 2709
200 - 204

461 J. BOURSON, Bull. Soc. chim., 1971, p. 152
200 - 204 - 205

462 J. BOURSON, Bull. Soc. chim., 1971, p. 3541
200

TABLES DES AUTEURS CITES

Les nombres renvoient aux références bibliographiques.

ABOUL-ENEIN, H.Y., 425
ABRAHAMSON, E.W., 91
ABRAMOVITCH, R.A., 324
ACHESON, R.M., 235
ADAM, W., 127, 128, 129, 145, 177
ADRIAN, F.J., 216
ALBERT, A., 456
ALBRIDGE, R.G., 330
ALI, M.A., 49
AMES, A., 175
ANDERSEN, J.R., 271
ANDERSON, L.C., 360
ANDERSON, P.S., 308
ANDERSON, R.G., 321
AOKI, K., 458
ARMSTRONG, D.R., 114, 115
ARNAUD, R., 157, 158
ARON, M.A., 443
ARRIAU, J., 422
AUNE, J.P., 163
AUSSEMS, C., 198
AZMAN, A., 102

BAER, Y., 325
BAGATUR'YANTS, A.A., 92,98
BAILEY, J.P.M., 75
BAILEY, M.L., 75
BAIWIR, M., 166
BAK, B., 271
BAKER, A.D., 397, 398
BAKER, C., 398
BAKER, J.K., 425
BALABAN, A.T., 351
BALDESCHWEILER, J.D., 304
BALKE, D.E., 43
BARALLE, R., 232, 237, 239, 357, 362, 365, 459
BARBER, M., 326
BARNI, E., 138, 171, 255, 389
BASU, R., 160
BAUER, S.W., 285
BAUMGARTEL, H., 218
BEAL, C.N., 417
BEAUMONT, T.G., 280, 322
BECKER, R.S., 43
BELLUS, D., 42
BENARD, M., 148
BENOIT, C., 183
BERGMARK, T., 325, 330
BERNDT, M., 107, 109
BERTHIER, G., 155, 179, 190, 272
BERTHOD, H., 189, 436
BERTRAN, J., 111
BESNAINOU, S., 183
BEVERIDGE, D.L., 5, 375
BIELEFELD, M.J., 29
BIELLMANN, J.F., 294
BIELSKI, B.H.J., 167
BILLINGSLEY, F.P., 36
BISHOP, D.M., 89
BLACKLEDGE, J., 264
BLOOR, J.E., 10 d, 36, 147
BOCHVAR, D.A., 92, 98
BODOR, N., 99, 184
BOJESEN, I.N., 165
BONACCORSI, R., 438
BOND, G.J.F., 235
BONIS, D., 412
BONNAFOUS, M., 379, 380
BONNIER, J.M., 156, 157, 158, 394
BORN, M., 267
BORNE, R.F., 425
BOSSA, M., 53

BOUIN, D., 420
BOURSON, J., 461, 462
BOUSCASSE, L., 26, 153, 154
BOYD, G.V., 97
BREEN, D.L., 147
BRESLOW, R., 410, 411
BRIEGLEB, G., 273
BROOKER, L.G.S., 336, 337, 338, 339
BROWN, C.J., 224
BROWN, R.D., 67, 119, 141, 142, 191
BRUNDLE, C.R., 398
BRYAN, R.F., 212
BUGG, C.E., 213
BURTON, R.E., 200

CALLOT, H., 294
CAMERMAN, A., 217
CARLES, P., 219
CARPER, W.R., 366
CARSKY, P., 39
CARSON, S.D., 144
CASY, A.F., 358
CERNIANI, A., 418
CHALVET, O., 111, 262, 341, 342, 343, 368, 369
CHAMBERS, R.D., 335
CHANG, C., 180
CHESNUT, D.B., 291
CHOJNACKI, H., 197
CHOWDHURY, C.B., 160
CHRISTIE, J.R., 100
CHUCK, R.J., 318
CIGNITTI, M., 364
CLAR, E., 250
CLARK, D.T., 27, 30, 90, 116, 164, 326, 335
CLEMENT, C., 220
CLEMENTI, E., 62
COLLER, B.A.W., 141, 142
COLLIN, J., 396
COLLIN, R.L., 169
COLLINS, M., 412
COOK, W.C., 10 c
COOPER, F.C., 444
CORBRIDGE, D.E.C., 224
CORMONS, A., 420
COSTA, G., 445
COTTRELL, T.L., 136
COULSON, C.A., 204
CRAIG, D.P., 248, 448
CRESSMAN, H.W.J., 336, 337

DAL MONTE, D., 432
DALTROZZO, E., 87
D'AMATO, F., 148
DANNENBERG, J.J., 111
DAUDEL, R., 111, 341, 342, 352
DAVIES, D.W., 146
DAVIES, M.T., 455
DAVIN-PRETELLI, E., 240
DAVIS, K.M.C., 280, 322
DAY, A.R., 442
DEADY, L.W., 323
DE ALTI, G., 93
DE BOER, E., 266
DE BOER, T.J., 281
DECKER, H., 309
DE GIAMBIAGI, M.S., 69
DEHLER, J., 85
DEL BENE, J., 10 b, 11, 12, 13
DELLE MONACHE, F., 389
DEL RE, G., 59, 60, 61, 140, 353
DENIS, A., 71
DENNILAULER, R., 225, 232, 237, 239, 340, 357, 362, 365, 459
DENT, S.G., Jr., 339
DE ORTIZ, C.Z., 128
DERFLINGER, G., 178
DERISSEN, J.L., 222
DESAI, R.D., 446
DESCHAMPS, J., 422
DEVANNEAUX, M., 382
DEWAR, M.J.S., 20, 32, 33, 184, 185, 350, 354, 413
DICK, W., 136

DIDEBERG, O., 211
DI MODICA, G., 138, 171, 255, 389
DIRKX, I.P., 281
DOBOSH, P.A., 10 a
DORIE, J.P., 70
DOU, H.J.M., 419
DOUGHERTY, P., 412
DYATKINA, M., 215

EFROS, L.S., 387, 447
ELEY, D.D., 263
ELGUERO, J., 220
ELLIOTT, J.J., 347
ELLIS, B., 403
ELLISON, F.O., 327
ELVIDGE, J.A., 316, 443
EMSLEY, J.W., 116, 132
ENGEWALD, W., 162, 269
ERHARDT, E., 233
ERICSON, U., 330
EVANS, M.G., 263
EVLETH, E.M., 421
EWING, G.W., 433, 450

FABIAN, J., 28, 37, 104, 105, 109
FABIAN, K.,104, 105
FAIRWEATHER, D.J., 27
FAJER, J., 167
FARKAS, M., 99
FARMINER, A.R., 377
FAURE, R., 149, 329
FELTON, R.H., 167
FERLES, M., 125
FERRE, Y., 149, 395
FERREIRA, R., 69
FILIPESCU, N., 44
FINAR, I.L., 199, 200
FISCHER-HJALMARS, 48, 195
FITTS, D.D., 29, 34, 143
FLURRY, R.L., 290
FORSTER, L.S., 106
FRAENKEL, G., 314
FRIEDMANN, A., 420
FUJISHIRO, R., 73
FULLERTON, D.C., 180
FUSCO, A.J., 412

GALASSO, V., 93
GASCO, A., 138, 171, 255
GAURAT, C., 232, 237, 239, 357, 362, 365, 459
GAUTHIER, G., 307
GELIUS, U., 325
GELUS, M., 155, 156, 394
GHIRVU, C.I., 45, 373
GIAMBIAGI, M., 69
GIEREN, A., 87
GIESSNER-PRETTRE, C., 436, 437
GIGER, W., 296, 297
GIL, V.M.S., 303, 315
GILBERT, M., 71
GILSON, B.R.,10 d
GLEGHORN, J.T., 311
GOLD, L.P., 209
GOLDACRE, R., 456
GOLDSTEIN, J.H., 385
GOODWIN, T.H., 223
GORDON, M., 440
GORDON, R.D., 405
GORDON, W.H., 35
GORMAN, N.H., 433
GOROKHOVSKAYA, V.I., 401
GOUMONT, C., 261
GRABE, B., 371
GRABOWSKI, Z., 150
GRANT, D.M., 126, 194
GRIFFITHS, G.R., 55
GRIFFITHS, P.J.F., 403
GRIMISON, A., 127, 128, 129, 145, 177, 203
GRINTER, R., 47
GROPEN, O., 38, 40, 45, 373
GROSS, J.M., 186
GRUNWELL, J.R., 133

GUGLIELMETTI, R., 240, 391, 407

HAAKE, P., 170
HADZI, D., 102
HAFELINGER, G., 172
HAIG, C.W., 204
HAMER, F., 361
HAMMOND, H.A., 78
HAMMOND, P.R., 279
HAMRIN, K., 325
HANS, W., 400
HANSEN, L., 271
HANTZSCH, A., 277, 310
HARGET, A.J., 184, 185
HARTMANN, H., 104, 105
HASSAN, M.M.A., 358
HEARN, J.M., 449
HEDEN, P.F., 325
HEDGES, R.M., 366
HEDMAN, J., 325, 330
HEFFERNAN, M.L., 67, 119, 191
HEINZE, J., 218
HELMHOLTZ, L., 227
HENSEN, K., 298
HERBISON-EVANS, D., 293
HERCULES, D.M., 328, 331
HERMANN, R.B., 346
HESELTINE, D.W., 339
HINZE, J., 24, 120, 375
HOBBINS, P.C., 248
HOFFMANN, R., 18, 19, 50, 128
HOG, J.H., 165
HOIJTINK, G.H., 266
HOJER, G., 372
HONDA, K., 173
HOPPE, W., 87
HOROWITZ, O., 159
HOSHI, T., 253, 457
HUCKEL, E., 57
HUNIG, S., 39
HUNTER, R.F., 446
HURON, M.J., 343
HUSH, N.S., 264
HUTHER, H., 192

I'HAYA, Y.S., 95
IL'CHENKO, A.Ya, 161
IMAMURA, A., 50
IMOTO, E., 259
INOUE, H., 253
INUZUKA, K., 43
ITO, H., 89, 95
IWATA, S., 378

JACK, J.J., 328
JACKMAN, L.M., 316
JACOBS, T.L., 426
JACQUIER, R., 220
JAFFE, H.H., 10 b, 11, 12, 13, 24, 120, 252
JANO, I., 262, 268
JANUSZEWSKI, H., 150, 299
JASPERS, S., 198
JOHANSSON, G., 325
JOOP, N., 243, 244
JULG, A., 112, 219, 416

KAI, Y., 201
KAJFEZ, F., 192
KAKUDO, M., 201
KALB, M., 310
KAMINSKII, Yu.L., 388
KAMIYA, M., 139
KARLE, L., 210
KASAI, N., 201
KATCKA, M., 319
KATO, H., 64, 130, 131
KATÔ, H., 130, 131
KATO, S., 73, 259
KATRITZKY, A.R., 390
KENDE, A., 349
KENT, J.E., 142
KEYES, G.H., 336

KHALIDI, A.R.K., 446
KIKUCHI, S., 94, 173
KILCAST, D., 335
KING, J., 43
KIPRIANOV, A.I., 238, 430
KIRCHOFF, W.H., 214
KISS, A.I., 374
KLASINC, L., 192
KLAUSER, O., 309
KLESSINGER, M., 84
KLOPMAN, G., 121, 354
KOBAYASHI, T., 77, 103, 289
KOLODINA, N.S., 388
KOLODYAZHNYI, Yu.V., 54
KONISHI, H., 64, 130
KOOPMANS, T., 275
KORAL, M., 412
KOSHMINA, N.V., 76, 125
KOSOWER, E.M., 228, 284, 285, 286, 287
KOUTECKY, J., 274
KRABIG, R., 196
KRAMER, H.E.A., 80
KRAMLING, R.W., 63
KRAUT, J., 206
KRUEGER, W.E., 308
KRUGH, W.E., 209
KUBODERA, S., 230
KUNII, T.L., 288
KURODA, H., 288
KURTIN, W.E., 96
KUTHAN, J., 76, 125
KWIATKOWSKI, J.S., 79, 107, 108, 109, 110, 370, 376
KYSEL, O., 41, 42

LABARRE, J.F., 379, 380, 381, 382
LAND, E.J., 287
LANDOLPH, J.R., 260
LANG, H., 124
LARCOM, L.L., 327
LARGE, R.F., 417
LARIVE, H., 232, 237, 239, 340, 357, 362, 365, 459
LARKINDALE, J.P., 282
LAUTERBUR, P.C., 312
LEADER, G.R., 270
LEANDRI, G., 428
LEIBOVICI, C., 31, 265, 367, 368, 369, 381, 382
LEIFER, A., 412
LEROY, G., 82, 198
LEUBNER, I., 85
LEUTE, R., 111
LEVINE, D.M., 209
LEVY, M., 363
LEWIS, G.L., 392
LEWIS, T.P., 134
LIBERTI, A., 399
LILLEY, D.M.J., 164
LIMBACH, H., 81
LINDBERG, B.J., 330
LOBER, G., 124
LONGUET-HIGGINS, H.C., 292
LOUSTAUNEAU, P., 406
LUCKMAN, B., 102
LU VALLE, J.E., 412
LYKOS, P.G., 414
LYLE, R.E., 305, 307, 308
LYNCH, B.M., 193, 348

Mc GLYNN, S.P., 83
MACKAY, R.A., 260, 283
Mc KILLOP, T.F.W., 21
MACKRODT, W.C., 146
Mc WEENY, R., 46
MADER, F., 233
MAIRANOVSKII, S.G., 256
MAMALIS, P., 455
MANGINI, A., 428, 432
MANNE, R., 325
MANTSCH, H.H., 81, 359
MARONI, P., 241

MARONI-BARNAUD, Y., 241
MARTIN, M.L., 70
MARYOTT, A.A., 356
MASAMOTO, T., 253
MASON, S.F., 122, 236, 347
MATAGA, N., 15, 65, 66
MATAGA, S., 66
MATHIAS. A., 315, 383
MATHIEU, D., 276
MATSEN, F.A., 25
MAY, D.P., 397
MAYER, R., 104
MEHLHORN, A., 28, 37
MEITES, L., 257
MERKEL, E., 429
MESSER, K.P., 298
METZGER, J., 26, 151, 152, 153, 154, 232, 237, 239, 240, 357, 362, 365, 391, 393, 419, 459
MIKAWA, H., 201
MILLE, G., 423
MILLER, R.L., 414
MILLER, W.B., 170
MILLICH, F., 234
MINKIN, V.I., 54, 182, 441
MINN, F.L., 44
MOMICCHIOLI, F., 61, 249, 353, 404
MONTANARI, F., 428
MOODIE, R.B., 311
MOORE, E.B., 10 c
MORITA, H., 101
MORITA, T., 32, 350, 458
MORTON, R.A., 449
MUHLSTADT, M., 162, 269
MULLIKEN, R.S., 8, 9, 17, 278
MURRELL, J.N., 117, 303
MUSGRAVE, W.K.R., 335

NACHOD, F.C., 433
NAGAI, N., 137
NAGAKURA, S., 101
NAGARAJAN, K., 453
NAGASAWA, H., 384
NAG-CHAUDHURI, J., 195
NAGELS, M., 396
NAKAJIMA, T., 344, 345
NAKATSUKASA, K., 73

NAKAYA, J., 259
NASIELSKI, J., 123
NELSON, R.C., 86
NIELSEN, J.T., 165
NISHIMOTO, K., 15, 73, 106
NORDBERG, R., 330
NORDLING, C., 325, 330
NORLAND, K., 175
NYS, J., 82

OCHIAI, E., 384
O'DONNEL, M., 181
OESPER, P.F., 392
OHTA, T., 288
OKUDA, H., 137
OLIVEROS, L., 409
ORCHIN, M., 252
ORGEL, L.E., 136
ORLOFF, D., 8
ORLOFF, H., 8
ORLOFF, M.K., 34
OSBORN, A.R., 231
OSIPOV, O.A., 441
OSTER, G., 234
OSTROUMOV, Y.A., 182
OVERBERGER, C.G., 424
OWEN, J.R., 460

PALMER, M.H., 317
PAOLONI, L., 23, 364
PAPOZ, B., 394
PARISER, R., 14, 16, 355
PARMENTIER, P., 422
PARR, R.G., 9, 16, 355

PASSERINI, R., 418, 428, 432
PATTON, J.W., 284
PAULING, L., 333
PEACOCK, T.E., 46, 88
PEARSON, J.M., 363
PEARSON, W.P., 278
PEPE, G., 205
PERADEJORDI, F., 68, 70, 341, 342, 343
PERICHAUD, A., 423
PERKINS, P.G., 74, 114, 115
PETERSEN, I.B., 165
PETROW, V., 455
PHAN-TAN-LUU, R., 26, 152, 154, 276
PHILIPSBORN, W., 451, 452
PHILLIPS, J., 456
PILL-SOON SONG, 35, 96
PILYUGIN, G.T., 258
PINION, J.P., 44
PLATT, J.R., 245, 246
PLETCHER, J., 207
POESCHE, W.H., 408
POITE, J.C., 423
POLANSKI, O.E., 178
PONCE, C., 111
POPLE, J.A., 3, 4, 5, 6, 22, 302, 440
POPOVA, L.L., 54
POSTOVSKII, I.Ya., 254
POWER, L., 207
POZHARSKII, A.F., 182, 431
POZIOMEK, E.J., 260, 283
PRAUD, L., 190
PREUSS, J., 87
PRILLER, U.R., 320
PUGMIRE, R.J., 126, 194
PUJOL, L., 112, 187, 188
PULLMAN, A., 1, 151, 179, 189, 272, 344, 436, 437, 438
PULLMAN, B., 1, 60, 168, 169, 179, 272, 345, 435
PUSHKINA, L.N., 254

QURESHI, E.A., 311

RAMSEY, N.F., 301
RANDALL, E.W., 304, 318
RAO, V.R., 453
RASCH, G., 226
RASTELLI, A., 353, 404
RASTROP, J., 271
RATHBONE, R., 361
REEG, E.J., 206
REICHARDT, C., 439
RENTIA, C.C., 351
REYNOLDS, W.F., 320
RICHARDS, R.E., 293
RIDD, J.H., 434
RIEKE, C.A., 8
RIOUX, J., 220
ROBERTSON, J.M., 223
ROCHE, M., 148, 187, 188
RODRIGUEZ, G., 127, 129
ROGGERO, J., 423
ROM, A.R.M., 10 c
ROOTHAAN, C.C.J., 7
ROSENBERG, H.M., 144
ROSUM, Yu.S., 238
ROZHKOVA, N.K., 402
RUSH, D.G., 186
RUSSEL, B.R., 366

SABIN, J.R., 72
SADEKOV, I.D., 54
SAIKA, A., 300
SAKANQUE, S., 201
SALAMONE, J.C., 424
SALLAVANTI, R.A., 143
SALMONA, G., 395
SAMOILOV, S., 215
SANDORFY, C., 247
SANTRY, D.P., 3
SARTORI, G., 399
SAX, M., 207

SCHAUMBURG, K., 165
SCHAUWECKER, P., 297
SCHEIBE, G., 85
SCHEUTZOW, D., 39
SCHIPPER, E.S., 442
SCHMEISING, H.N., 413, 414
SCHNEIDER, W.G., 313
SCHOFIELD, K., 231, 311
SCHULI, H., 306
SCHUTT, H.U., 427
SCHWARZ, W.M., 284
SCROCCO, E., 438
SEBASTIAN, J.F., 133
SEEGER, N.V., 360
SEGAL, G.A., 3, 4, 6
SEIFFERT, W., 81, 196, 359
SELINGER, B., 100
SELSBY, R.G., 86
SEMPLE, B., 317
SERAFIMOV, O., 196
SERRE, J., 190
SHIDA, T., 378
SHINKORENKO, S.V., 258
SHIRAISHI, J., 253
SHIZUKA, H., 458
SHORT, L.N., 231, 448
SHRUBOVICH, V.A., 430
SIEGBAHN, K., 325, 330
SIM, G.A., 223
SIMKIN, D.J., 282
SIMON, W., 296, 297
SIMON, Z., 351
SIMPSON, J.C.E., 449
SIMPSON, W.T., 83
SINGER, N., 97
SIX, H.A., 363
SKALA, V., 76
SKANCKE, P.N., 38, 40, 45
SKLAR, A.L., 336
SKORCZ, J.A., 228, 284, 286
SKUJINS, S., 377
SLICHTER, C.P., 300
SMITH, B.V., 434
SMITH, E.A., 356
SMITH, L.A., 336
SMYTH, C.P., 392
SOMMER, U., 80
SOWDEN, R.G., 292
SPANJAARD, C., 168
SPIESECKE, H., 313
SPINNER, E., 229
SPRAGUE, R.H., 336, 337, 338
SRENGER, E.M., 202
STASHKEVICH, O.M., 258
STASHKEVICH, V.V., 258
STECK, E.A., 433, 450
STEFANIAK, L., 150, 299
STICZAY, T., 42
STREITWIESER, A., Jr., 58
STURGEON, B., 455
SUKIGARA, M., 94
SUNJIC, V., 192
SUTTON, L.E., 136, 221
SUZUKI, H., 56
SWALLOW, A.J., 287
SYMONS, M.C.R., 321
SZOKE, J., 374

TADDEI, F., 386
TAKEUCHI, Y., 390
TANI, T., 173, 174
TANIZAKI, Y., 230, 242, 253, 457
TARRAGO, G., 220
TAYLOR, T., 175
THEWALT, U., 213
THIES, J., 233
TINLAND, B., 51, 52
TOBIASON, F.L., 385
TODESCO, P.E., 386
TOKUHIRO, T., 314

TOMASI, J., 438
TOMITA, K., 212
TRINAJSTIC, N., 99, 33, 185, 415
TSUKERVANIK, T.P., 402
TSUNO, S., 65
TSUTSUMI, K., 458
TUPITSYN, I.F., 387, 388
TURNER, D.W., 397, 398

URBANSKI, T., 319
VANDER DONCKT, E., 123
VAN DER MEIJ, P.H., 266
VAN LARE, E., 336, 339
VAN REMOORTERE, F., 198
VAN ZANDT, G., 336
VAUGHAN, J.D., 180, 181
VAY, P.M., 155
VEILLARD, A., 435
VEKSLER, E.A., 402
VENKATARAMAN, K., 2
VERHOEVEN, J.W., 281
VINCENT, E.J., 26, 149, 152, 153, 154, 391, 395
VINEK, G., 334
VINUTHA, A.R., 324
VIVARELLI, P., 386
VON STURM, F., 400

WAGNER, E.L., 63
WAGNER, R., 451, 452
WAHL, H., 241, 409
WALLENFELS, K., 306
WARD, E.R., 408
WARREN, K.D., 118
WEBB, G.A., 55, 150, 299, 377
WEBSTER, B.C., 21
WEHRLI, F.W., 296
WEIJLAND, W.Z., 266
WEISS, C., 162, 269
WERME, L.O., 325
WHEATLEY, P.J., 208
WHITE, F.L., 336, 338
WHITTINGTON, P.R., 97
WIBERG, K.B., 134
WIESENFELD, J.R., 91
WILLIAMS, C.H., 454
WILLIAMS, D.J., 363
WILLIAMS, D.R., 117
WILLIAMS, W.W., 336
WILMSHURST, J.K., 113
WINTON, B., 361
WITANOWSKI, M., 150, 295, 299
WOLFSBERG, M., 227
WORMER, P.E.S., 291
WRATTEN, R.J., 49

YANDLE, J.R., 118
YANG, R.F., 405
YAROSLAVSKY, S., 424
YAUSOKA, N., 201
YONEZAWA, T., 60, 64, 130, 131
YOSHIDA, Z., 77, 103, 289

ZADOR, T., 176
ZAHRADNIK, R., 28, 37, 41, 42, 39
ZANKER, V., 81, 87, 233, 251
ZATSEPINA, N.N., 387, 388
ZECHMEISTER, K., 87
ZHDANOV, Y.A., 441
ZIMMERMANN, H., 196, 243, 244, 427
ZOLTEWICZ, J.A., 323
ZSAKO, T., 159
ZUEVA, T.S., 258
ZURAWSKI, B., 135

Vu et permis d'imprimer

Marseille le septembre 1972

Le Président de l'Université

F. BOREL